

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01F 1/11	A1	(11) 国際公開番号 WO99/16087 (43) 国際公開日 1999年4月1日(01.04.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04243 (22) 国際出願日 1998年9月21日(21.09.98) (30) 優先権データ 特願平9/273936 1997年9月19日(19.09.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 田口 仁(TAGUCHI, Hitoshi)[JP/JP] 増澤清幸(MASUZAWA, Kiyoyuki)[JP/JP] 皆地良彦(MINACHI, Yoshihiko)[JP/JP] 飯田和昌(IIDA, Kazumasa)[JP/JP] 佐々木光昭(SASAKI, Mitsuki)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP) 平田文彦(HIRATA, Fumihiko)[JP/JP] 〒479-0021 愛知県常滑市大曾町5-132 Aichi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外(ISHII, Yoichi et al.) 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: MAGNET POWDER, SINTERED MAGNET, METHOD OF MANUFACTURING THESE MATERIALS, BONDED MAGNET, MOTOR, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM (54) 発明の名称 磁石粉末、焼結磁石、これらの製造方法、ボンディッド磁石、モータおよび磁気記録媒体 (57) Abstract Magnet powder and a sintered magnet have a main phase of hexagonal ferrite containing A (representing Sr, Ba or Ca), Co, and R (representing at least one kind of element selected from rare earth elements (including Y) and Bi), at least two different Curie temperatures which exist in a range of 400 °C to 480 °C, an absolute value of a difference between which is not less than 5 °C, these magnet powder and sintered magnet being able to provide a motor and a magnetic recording medium having a high remanent magnetic flux density and a high coercive force which could not be attained by a conventional M-type ferrite magnet and which is obtained by simultaneously heightening the saturation magnetization power and magnetic anisotropy of M-type ferrite, excellent temperature characteristics of the coercive force, excellent magnetic characteristics of a ensuring a small decrease in coercive force even in a low temperature region, a high angularity of a demagnetization curve, high properties even when a high-cost Co content is reduced, a value of degree of orientation as high as that in a flux-system even in a water-system production process, and excellent features.		

(57)要約

本発明の磁石粉末および焼結磁石は、A（AはSr、BaまたはCa）、CoおよびR〔Rは希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す〕を含有する六方晶フェライトの主相を有し、少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は400℃～480℃の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が5℃以上である。この磁石粉末、および焼結磁石は、M型フェライトの飽和磁化と磁気異方性とを同時に高めることにより、従来のM型フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有し、保磁力の温度特性が極めて優れ、特に低温域においても保磁力の低下が少ない優れた磁気特性を有し、しかも減磁曲線の角形性にも優れ、高価なCoの含有量を少なくしても高特性を得ることが可能で、しかも水系の製造工程でも配向度が溶剤系に匹敵する値が得られ、さらには、良好な特性を有するモータおよび磁気記録媒体を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN キニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW キニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR キリシヤ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KZ カザフスタン	RU ロシア	
DK デンマーク	LC セントルシア	SD スーダン	
EE エストニア		SE スウェーデン	

明 細 書

磁石粉末、焼結磁石、これらの製造方法、ボンディッド磁石、モータおよび磁気記録媒体

技術分野

本発明は、自動車用モータ等の永久磁石材料として好適に使用される六方晶フェライト、特に六方晶M型フェライトを有する磁石材料およびその製造方法に関する。

背景技術

酸化物永久磁石材料には、マグネトプランバイト型（M型）の六方晶系のSrフェライトまたはBaフェライトが主に用いられており、これらの焼結磁石やボンディッド磁石が製造されている。

磁石特性のうち特に重要なものは、残留磁束密度（ B_r ）および固有保磁力（ H_{cJ} ）である。

B_r は、磁石の密度およびその配向度と、その結晶構造で決まる飽和磁化（ $4\pi I_s$ ）とで決定され、

$$B_r = 4\pi I_s \times \text{配向度} \times \text{密度}$$

で表わされる。M型のSrフェライトやBaフェライトの $4\pi I_s$ は約4.65 kGである。密度と配向度とは、最も高い値が得られる焼結磁石の場合でもそれぞれ98%程度が限界である。したがって、これらの磁石の B_r は4.46 kG程度が限界であり、4.5 kG以上の高い B_r を得ることは、従来、実質的に不可能であった。

本発明者らは、米国特許出願08/672,848号において、M型フ

エライトに例えばL aとZ nとを適量含有させることにより、 $4\pi I_s$ を最高約200G高めることが可能であり、これによって4.5kG以上の B_r が得られることを見出した。しかしこの場合、後述する異方性磁場(H_A)が低下するため、4.5kG以上の B_r と3.5kOe以上の H_{cJ} とを同時に得ることは困難であった。

H_{cJ} は、異方性磁場($H_A (= 2K_1/I_s)$)と単磁区粒子比率(f_c)との積($H_A \times f_c$)に比例する。ここで、 K_1 は結晶磁気異方性定数であり、 I_s と同様に結晶構造で決まる定数である。M型Baフェライトの場合、 $K_1 = 3.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であり、M型Srフェライトの場合、 $K_1 = 3.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ である。このように、M型Srフェライトは最大の K_1 をもつことが知られているが、 K_1 をこれ以上向上させることは困難であった。

一方、フェライト粒子が単磁区状態となれば、磁化を反転させるためには異方性磁場に逆らって磁化を回転させる必要があるから、最大の H_{cJ} が期待される。フェライト粒子を単磁区粒子化するためには、フェライト粒子の大きさを下記の臨界径(d_c)以下にすることが必要である。

$$d_c = 2 (k \cdot T_c \cdot K_1 / a)^{1/2} / I_s$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T_c はキュリー温度、 a は鉄イオン間距離である。M型Srフェライトの場合、 d_c は約 $1 \mu\text{m}$ であるから、例えば焼結磁石を作製する場合は、焼結体の結晶粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下に制御することが必要になる。高い B_r を得るための高密度化かつ高配向度と同時に、このように微細な結晶粒を実現することは従来困難であったが、本発明者らは特開平6-53064号公報において、新しい製造方法を提案し、従来にない高特性が得られることを示した。しかし、この方法においても、 B_r が4.4kGのときには H_{cJ} が4.0kOe程度となり、4.4kG以上の高い

B_rを維持してかつ4.5 kOe以上の高いH_cJを同時に得ることは困難であった。

また、焼結体の結晶粒径を1 μm以下に制御するためには、焼結段階での粒成長を考慮すると、成形段階での粒子サイズを好ましくは0.5 μm以下にする必要がある。このような微細な粒子を用いると、成形時間の増加や成形時のクラックの増加などにより、一般的に生産性が低下するという問題がある。このため、高特性化と高生産性とを両立させることは非常に困難であった。

一方、高いH_cJを得るためには、Al₂O₃やCr₂O₃の添加が有効であることが従来から知られていた。この場合、Al³⁺やCr³⁺はM型構造中の「上向き」スピンをもつFe³⁺を置換してH_Aを増加させると共に、粒成長を抑制する効果があるため、4.5 kOe以上の高いH_cJが得られる。しかし、I_sが低下すると共に焼結密度も低下しやすくなるため、B_rは著しく低下する。このため、H_cJが4.5 kOeとなる組成では最高でも4.2 kG程度のB_rしか得られなかった。

ところで、従来の異方性M型フェライト焼結磁石のH_cJの温度依存性は+130e/℃程度で、温度係数は+0.3~+0.5%/℃程度の比較的大きな値であった。このため、低温側でH_cJが大きく減少し、減磁する場合があった。この減磁を防ぐためには、室温におけるH_cJを例えば5 kOe程度の大きな値にする必要があるので、同時に高いB_rを得ることは実質的に不可能であった。M型フェライトの粉末のH_cJの温度依存性は焼結磁石に比べると優れているが、それでも少なくとも+80e/℃程度で、温度係数は+0.15%/℃以上であり、温度特性をこれ以上改善することは困難であった。フェライト磁石は、耐環境性に優れ安価でもあることから、自動車の各部に用いられるモータなどに使用されることが多い。自動車は、

寒冷あるいは酷暑の環境で使用されることがあり、モータにもこのような厳しい環境下での安定した動作が要求される。しかし、従来のフェライト磁石は、上述したように低温環境下での保磁力の劣化が著しく、問題があった。

また、これらの特性を満足するものであっても、減磁曲線における角型性 (H_k / H_{cJ}) が低いものでは $(BH)_{max}$ が低くなると共に、経時変化が大きくなるなどの問題がある。

一方、水系溶媒を用いた製造工程においても、有機溶媒系を用いた場合に得られる高い配向度を得ることができれば製造が容易となり、生産性の面で有利であるばかりか、環境を汚染する恐れもなく、汚染防止のための設備の必要もなくなる。

発明の開示

本発明の目的は、M型フェライトの飽和磁化と磁気異方性とを同時に高めることにより、従来のM型フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有し、保磁力の温度特性が極めて優れ、特に低温域においても保磁力の低下が少ない優れた磁気特性を有し、しかも減磁曲線の角形性にも優れたフェライト磁石およびその製造方法を提供することである。

また、本発明の他の目的は、高価なCoの含有量を少なくしても高特性を得ることの可能なフェライト磁石およびその製造方法を提供することである。

また、本発明の他の目的は、水系の製造工程でも配向度が溶剤系に匹敵する値の得られるフェライト磁石の製造方法を提供することである。

さらには、良好な特性を有するモータおよび磁気記録媒体を提供するこ

とである。

このような目的は、下記(1)～(26)のいずれかの構成により達成される。

(1) A (AはSr, BaまたはCa), CoおよびR (Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す)を含有する六方晶フェライトの主相を有する磁石粉末であって、

少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は400℃～480℃の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が5℃以上である磁石粉末。

(2) 前記Rが少なくともLaを含むものである上記(1)の磁石粉末。

(3) 前記六方晶フェライトは、マグネトプランバイト型フェライトである上記(1)または(2)の磁石粉末。

(4) 前記六方晶フェライトは、

Sr, Ba, CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、SrまたはBaを必ず含むものをA'とし、

希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A', R, FeおよびMから構成され、

それぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A' : 1～13原子%、

R : 0.05～10原子%、

Fe : 80～95原子%、

M : 0.1～5原子%

である上記(1)～(3)のいずれかの磁石粉末。

(5) 前記M中のCoの比率が10原子%以上である上記(1)～(4)のいずれかの磁石粉末。

(6) $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ における保磁力の温度係数(絶対値)が0.1%/°C以下である上記(1)～(5)のいずれかの磁石粉末。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかの磁石粉末を含むボンディッド磁石。

(8) 上記(7)のボンディッド磁石を有するモータ。

(9) 上記(1)～(6)のいずれかの磁石粉末を含む磁気記録媒体。

(10) A(AはSr, BaまたはCa), CoおよびR(Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す)を含有する六方晶フェライトの主相を有する焼結磁石であって、

少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は $400^{\circ}\text{C} \sim 480^{\circ}\text{C}$ の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が 5°C 以上である焼結磁石。

(11) 前記Rが少なくともLaを含むものである上記(10)の焼結磁石。

(12) 前記六方晶フェライトは、マグネトブランバイト型フェライトである上記(10)または(11)の焼結磁石。

(13) 前記六方晶フェライトは、

Sr, Ba, CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、SrまたはBaを必ず含むものをA'とし、

希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A', R, FeおよびMから構成され、

それぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A' : 1 ~ 13 原子%、

R : 0.05 ~ 10 原子%、

Fe : 80 ~ 95 原子%、

M : 0.1 ~ 5 原子%

である上記(10) ~ (12)のいずれかの焼結磁石。

(14) 前記M中のCoの比率が10原子%以上である上記(10) ~ (13)のいずれかの焼結磁石。

(15) 角形性Hk / HcJが90%以上である上記(10) ~ (14)のいずれかの焼結磁石。

(16) 配向度Ir / Isが96%以上である上記(10) ~ (15)のいずれかの焼結磁石。

(17) c面からのX線回折強度の合計($\Sigma I(00L)$)と全ての面からのX線回折強度の合計($\Sigma I(hkL)$)との比が0.85以上である上記(10) ~ (15)のいずれかの焼結磁石。

(18) -50 ~ 50℃における保磁力の温度係数(絶対値)が0.25%/℃以下である上記(10) ~ (17)のいずれかの焼結磁石。

(19) 上記(10) ~ (18)のいずれかの焼結磁石を有するモータ。

(20) A(AはSr, BaまたはCa), Co, R[Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す]およびFeを含有する六方晶フェライトの主相を有し、

少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は400℃ ~ 480℃の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が

5℃以上である薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

(21) A (AはSr, BaまたはCa), Co, R [Rは希土類元素 (Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す] およびFeを含有する六方晶フェライトの主相を有する焼結磁石を製造するに当たり、

前記構成元素の一部、または全部を、

少なくともSr, BaまたはCaを含有する六方晶フェライトを主相とする粒子に添加し、

その後、成形し、本焼成を行う六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

(22) 前記構成元素の一部は、CoおよびR [Rは希土類元素 (Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す] から選択される1種または2種以上の元素である上記(21)の六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

(23) 前記構成元素の一部、または全部を添加するに際し、

さらに、SiおよびCaを添加する上記(21)または(22)の六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

(24) 前記構成元素の一部、または全部を添加するに際し、

さらに、分散剤を添加する上記(21)～(23)のいずれかの六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

(25) 前記構成元素の一部または全部は、粉碎時に添加される上記(21)～(24)のいずれかの六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

(26) 前記分散剤は、水酸基およびカルボキシル基を有する有機化合物またはその中和塩もしくはそのラクトンであるか、ヒドロキシメチルカルボニル基を有する有機化合物であるか、酸として解離し得るエノール形水酸基を有する有機化合物またはその中和塩であり、

前記有機化合物が、炭素数 3 ～ 20 であり、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子の 50 % 以上に水酸基が結合しているものである請求項 24 または 25 の六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

作用

本発明者らは、特願平 9 - 56856 号において、上記磁気特性の改善について検討した結果、例えば La や Co を含有するマグネトブランバイト型 Sr フェライトにおいて、高い磁気特性と優れた HcJ の温度特性が得られることを見出した。しかし、この組成におけるフェライト焼結磁石を従来の製法、すなわち、基本組成となる全ての原料を混合した後、仮焼、粉碎、成形、焼成を行う製法により製造すると、80 ～ 90 % の角型性 (Hk / HcJ) しか得ることができなかった。ここで、上記のような「原料混合時における添加による製法」とは、Sr、Fe および La や Co などの主組成成分を仮焼前の原料混合段階で添加する方法であり、成分の均一性が向上し易いため優れた製法と従来は考えられていた。

例えば、特開平 10 - 149910 号公報、第 3 頁第 4 欄第 11 行～第 17 行には、「以上の基本組成物は以下に示すフェライト磁石の標準製造工程の仮焼段階で、

混合→仮焼→粉碎→成形→焼結

実質的に形成し原料粉末として粉碎に供することが望ましい。即ち、R および M 元素は上記工程の混合段階で加えた方が仮焼と焼結の 2 回の高温過程を経ることとなり、固体拡散が進行してより均一な組成物が得られる。」という記述がある。前記特願平 9 - 56856 号に記載の実施例も、全てこの製法により焼結磁石を作製している。一方、本発明者らは、国際公開 WO 98 / 25278 号公報 (特願平 8 - 337445 号) において、

水系プロセスでも高配向度が得られる製法を提案するに至った。しかしながら、この製法を用いたとしても、例えば、特開平6-53064号で提案されているような有機溶剤系を用いたプロセスで得られる配向度 $I_r / I_s = 97 \sim 98\%$ と比較すると十分なものとはいえなかった。

そこで、本発明者らはこれらの点に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、上記特願平9-56856号に示されるようなマグネトプランバイト型フェライトにおいて、2つの異なるキュリー温度を有する構造とすることにより、角型性の高い磁石を作製可能であることを見出した。さらに、この構造とすることによりCo含有量を少量化することも可能となる。

また、本発明者らはこの構造を実現する1つの製法として、A (AはSr, Ba, またはCa), R (Rは希土類元素(Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す), CoおよびFeのうち少なくとも1種類の元素の一部、または全部を、それらの元素の一部、または全部を除いたフェライトに添加し、成形、焼成する方法が適していることを見出した。そして、この製造方法の場合に、例えば、グルコン酸カルシウムのような国際公開WO98/25278号公報(特願平8-337445号)に記載の水系分散剤をさらに添加すると、有機溶剤系に匹敵するほどの配向度が得られることを見出した。

ここで、この製法についてより具体的に説明する。

例えば、 $Sr : La : Fe : Co = 0.8 : 0.2 : 11.8 : 0.2$ の組成の焼結磁石を作製する場合、従来は、 SiO_2 や $CaCO_3$ 等の焼結助剤としての添加物を除いた全ての元素を仮焼前の原料配合段階で混合して仮焼を行い、その後 SiO_2 や $CaCO_3$ 等を添加して粉碎、成形、焼成を行うという方法により主に製造されてきた。

これに対して、例えば、原料配合時には $Sr : Fe = 0.8 : 9.6$

($= 1 : 1.2$) の組成で混合し、仮焼を行い（このとき、仮焼粉はM型Srフェライトとなる）、その後、La, Fe, Coを各々0.2 : 2.2 : 0.2の比率で添加することにより、 $Sr : La : Fe : Co = 0.8 : 0.2 : 11.8 : 0.2$ の最終組成とすることができる。この場合、La, Fe, Coの添加は、例えば共沈法、フラックス法等によって作製したSrフェライト粉末に対して行ってもよい。

また、配合時には $Sr : Fe = 0.8 : 11.8$ ($= 1 : 14.75$) の組成で混合し、仮焼を行い（このとき、仮焼粉はM型Srフェライトと $\alpha-Fe_2O_3$ の2相状態となる）、その後La, Coを各々0.2 : 0.2の比率で添加することにより、 $Sr : La : Fe : Co = 0.8 : 0.2 : 11.8 : 0.2$ の最終組成とすることもできる。

上記の例のように、A（AはSr, BaまたはCa）、Co, R（Rは希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す）、およびFeを含有する六方晶マグネトプランバイト型フェライトの主相を有する焼結磁石の製造方法において、前記構成元素、少なくともRおよびCoの一部、またはその全部を仮焼後に添加し、成形し、本焼成を行う焼結磁石の製造方法の場合に2つの異なるキュリー温度（ T_c ）を有する構造が実現可能となり、上記のような優れた特性を実現することができる。なお、A（AはSr, BaまたはCa）、Co, R（Rは希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す）、およびFeの各元素は、その酸化物、または炭酸塩や水酸化物等の焼成により酸化物となる化合物として添加すればよい。

以上は2つのキュリー点 T_c を有する焼結磁石の製造法であるが、フェライト粒子の製造法に応用することもできる。すなわち、上記焼結磁石の製造工程における成形に代えて造粒を行い、焼成後必要に応じて再度粉砕

を行うことにより、少なくとも2つの T_c を有するフェライト粒子を得ることができる。また、 Sr 、 Fe および La 、 Co 等の主組成成分を、仮焼前の原料混合段階で添加する方法でも、仮焼時の温度、時間、および雰囲気等を制御することによって、 La や Co の拡散過程を制御して、少なくとも2つの T_c を有するフェライト粒子を得ることができる。

上記のような製造方法により、何故2つの異なるキュリー温度を有する構造とすることができるのか、詳細は不明であるが、次のように考えられる。すなわち、上記の例の場合、本焼成時において Sr （または Ba 、または Ca ）フェライトと、後から添加した添加物（ La 、 Co 、 Fe ）の反応が生じるが、その過程で La と Co の濃度の高いM型フェライト部分と、濃度の低いM型フェライト部分ができると考えられる。M型フェライトの粒子に対して、 La や Co が拡散していくとすると、粒子（焼結体グレイン）の中心部よりも表層部で La や Co の濃度が高いとも考えられる。キュリー温度は、 La や Co の置換量、特に La の置換量に依存するため、キュリー温度が少なくとも2つ発現する現象は、このような組成成分が不均一になっているような構造を反映しているためと考えられる。

また、本発明における好ましい組成のM型フェライトは、少なくとも、構造物全体として La と Co を共に最適含有させるような組成とする。その結果、 I_s を低下させず、むしろ I_s を高めると同時に K_1 を高めることにより H_a を増加させることができ、これにより高 B_r かつ高 H_cJ を実現した。具体的には、本発明の焼結磁石では、25℃程度の常温において、保磁力 H_cJ （単位 kOe ）と残留磁束密度 B_r （単位 kG ）とが、 $H_cJ \geq 4$ のとき

$$\text{式I} \quad B_r + 1/3 H_cJ \geq 5.75$$

で、 $H_cJ < 4$ のとき

$$\text{式II} \quad B_r + 1 / 10 H_{cJ} \geq 4.82$$

を満足する特性が容易に得られる。従来のS r フェライト焼結磁石では、4.4 kGの B_r と4.0 kOeの H_{cJ} とが得られたことは報告されているが、 H_{cJ} が4 kOe以上であって、かつ上記式 I を満足する特性のものは得られていない。すなわち、 H_{cJ} を高くした場合には B_r が低くなってしまう。本発明の焼結磁石において、CoとZnとを複合添加した場合、保磁力はCo単独添加よりも低くなり、4 kOeを下回ることもあるが、残留磁束密度は著しく向上する。このとき、上記式IIを満足する磁気特性が得られる。従来、 H_{cJ} が4 kOe未満のS r フェライト焼結磁石において、上記式IIを満足するものは得られていない。

本発明によるフェライトは、異方性定数 (K_1) または異方性磁場 (H_A) が従来のフェライトよりも大きくなるため、同じ粒子サイズであればより大きな H_{cJ} が得られ、また同じ H_{cJ} を得るのであれば、粒子サイズを大きくすることができる。例えば焼結体の平均粒径が、0.3 ~ 1 μm だと4.5 kOe以上の H_{cJ} が得られ、1 ~ 2 μm でも3.5 kOe 以上の H_{cJ} を得ることができる。粒子サイズを大きくした場合は、粉碎時間や成形時間を短縮することができ、また、製品歩留まりの改善が可能となる。

本発明は、特に焼結磁石に適用した場合に H_{cJ} 向上効果が大きい。本発明にしたがって製造されたフェライト粉末をプラスチックやゴムなどのバインダと混合したボンディッド磁石としてもよい。

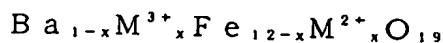
また、磁石粉末をバインダと混練して塗料化し、これを樹脂等からなる基体に塗布し、必要に応じて硬化することにより磁性層を形成すれば、塗布型の磁気記録媒体とすることができる。

本発明の磁石材料は H_{cJ} の温度依存性が小さく、特に本発明の磁石粉末では H_{cJ} の温度依存性が著しく小さい。具体的には、本発明の焼結磁石の

-50～50℃におけるHcJの温度係数（絶対値）は0.25%/℃以下であり、0.20%/℃以下とすることも容易にできる。また、本発明の磁石粉末の-50～50℃におけるHcJの温度係数（絶対値）は0.1%/℃以下であり、0.05%/℃以下とすることも容易にでき、温度係数をゼロとすることも可能である。そして、このようにHcJの温度特性が良好であることから、-25℃において下記式IIIを満足する良好な磁気特性が得られる。低温環境下におけるこのような高磁気特性は、従来のSrフェライト磁石では達成できなかったものである。

$$\text{式III} \quad B_r + 1/3 H_{cJ} \geq 5.95$$

ところで、Bull. Acad. Sci. USSR, phys. Ser. (English Transl.) vol. 25, (1961) pp1405-1408（以下、文献1）には、

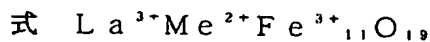


で表されるBaフェライトが記載されている。このBaフェライトにおいて、 M^{3+} は La^{3+} 、 Pr^{3+} または Bi^{3+} であり、 M^{2+} は Co^{2+} または Ni^{2+} である。文献1のBaフェライトは、製造方法が不明確であり、しかも粉体か焼結体か不明確であるが、LaおよびCoを含有する組成という点では本発明のフェライトと類似している。文献1のFig. 1には、LaおよびCoを含有するBaフェライトについてxの変化に伴う飽和磁化の変化が記載されているが、このFig. 1ではxの増大にともなって飽和磁化が減少している。また、文献1には保磁力が数倍になったとの記載があるが、具体的数値の記載はない。また、キュリー温度 T_c に関する記述も全く見られない。

これに対し本発明では、六方晶フェライト焼結磁石において、LaとCoとをそれぞれ最適含有させた組成で、かつ少なくとも2つの T_c を有する構造とすることにより、HcJの著しい向上と共に、 B_r の微増を実現

し、かつ、HcIの温度依存性の著しい改善をも成し遂げたものである。また、本発明は、六方晶フェライト磁石粉末において、LaとCoとをそれぞれ最適含有させた組成で、かつ2つのTcを有する構造とすることにより、HcIを増大させると共にその温度依存性を著しく減少させたものである。LaおよびCoを含有させ、かつ少なくとも2つのTcを有する構造としたときにこのような効果が得られることは、本発明において初めて見出されたものである。

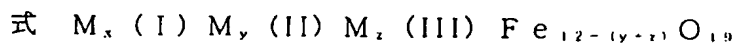
Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 8, July 1970, pp. 412-415 (以下、文献2)には、



($\text{Me}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ または Mg^{2+})

で表わされるフェライトが記載されている。このフェライトは、SrまたはBaまたはCaを含有しないという点で、本発明の磁石材料と異なる。さらに、文献2において $\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ の場合の飽和磁化 σ_s は、室温で42 cgs unit、0 Kで50 cgs unitという低い値である。また、具体的な値は示されていないが、文献2には、保磁力は低く磁石材料にはならない、という記述がある。これは、文献2記載のフェライトの組成が本発明範囲と異なるためと考えられる。さらに、 $\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ のTcが800°K (= 527℃)という記述があるが、Tcは本発明の温度範囲を大きくはずれており、さらにTcが2段になるなどの記述は一切みられない。

特開昭62-100417号公報(以下、文献3)には、



で表される組成の等軸ヘキサフェライト顔料類が記載されている。上記式において、M(I)は、Sr、Ba、希土類金属等と、一価の陽イオンとの組み合わせであり、M(II)は、Fe(II)、Mn、Co、Ni、Cu、

Zn、CdまたはMgであり、M(III)はTi等である。文献3に記載されたヘキサフェライト顔料類は、希土類金属とCoとを同時に含みうる点では本発明の磁石材料と同じである。しかし、文献3には、LaとCoとを同時に添加した実施例は記載されておらず、これらの同時添加により飽和磁化および保磁力が共に向上する旨の記載もない。しかも、文献3の実施例のうちCoを添加したものでは、同時に元素M(III)としてTiが添加されている。元素M(III)、特にTiは、飽和磁化および保磁力を共に低下させる元素なので、文献3において本発明の構成および効果が示唆されていないのは明らかである。

特開昭62-119760号公報(以下、文献4)には、

マグネトプランバイト型のバリウムフェライトのBaの一部をLaで置換するとともに、Feの一部をCoで置換したことを特徴とする光磁気記録材料が記載されている。このBaフェライトにおいて、LaおよびCoを含有する点では本発明のSrフェライトと類似しているようにも見える。しかし、文献4のフェライトは光の熱効果を利用して磁性薄膜に磁区を書き込んで情報を記録し、磁気光学効果を利用して情報を読み出すようにした「光磁気記録」用の材料であり、本発明の磁石材料とは技術分野が異なる。また、文献4は(I)の組成式でBa, La, Coを必須とし、式(I)および(III)では、これに3価、または4価以上の金属イオン(特定されていない)が添加された場合が示されているのみである。また、式(II)において、Ga, Al, In等の3価のイオンを添加した場合に、Tcが低下する旨の記述があるが、Tcが2段になる等の記述は全くみられない。

特開平10-149910号公報(以下文献5)には、「 $(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x)\text{O} \cdot n[(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_4]$ 」(ここでRは、La、Nd、Prの内少なく

とも1種以上、Mは、Mn、Co、Ni、Znのうちの少なくとも1種以上)からなる基本組成を有するフェライト磁石において、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x / (2.2n)\} \leq y \leq \{x \cdot (1.8n)\}$$

$$5.70 \leq n < 6.00$$

であることを特徴とするフェライト磁石およびその製造方法」が記載されている(なお、この文献5は先願であり、特許法第29条の2の規定に該当するものである)。このフェライト粒子は、LaとCoを同時に含有する点において本発明と一部組成を同じにしている。しかし、文献5には、キュリー温度に関する記載は一切なく、実施例の特性も $B_r = 4.3 \text{ kG}$ 、 $H_{cJ} = 3.5 \text{ kOe}$ 程度の低いものである。さらに、第3頁第4欄第11行～第17行には、「以上の基本組成物は以下に示すフェライト磁石の標準製造工程の仮焼段階で、

混合→仮焼→粉碎→成形→焼結

実質的に形成し原料粉末として粉碎に供することが望ましい。即ち、RおよびM元素は上記工程の混合段階で加えた方が仮焼と焼結の2回の高温過程を経ることとなり、固体拡散が進行してより均一な組成物が得られる。」という記述があり、本発明の製造方法とは明らかに異なっており、これによって得られる焼結体の構造も異なっていると考えられる。

本発明の組成とは異なる六方晶フェライトにおいて、キュリー温度が $400 \sim 480^\circ\text{C}$ で2段になる場合があることは、従来から知られていた。例えば、特開平9-115715号公報の図2には、LaとZnを含有させたSrフェライトにおいて、2つの T_c を有する場合が示されている。

しかし、このときに磁気特性等が改善されることはなく、実施例7に B_r 、 O_r 添加などにより、キュリー温度を一段にする方が好ましい旨の記述が

あることからわかるように、むしろ組成成分の均一性を向上させて、磁気特性等の改善を図っていた。

これに対して、A、C o および R を含有する組成の六方晶フェライトにおいて、キュリー温度を少なくとも 2 段もつような、ある種の不均一な構造とすることで優れた磁気特性が得られるということは、本発明者らが初めて見出したことである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の焼結磁石サンプル 1 の a 面の組織を S E M により撮影した図面代用写真である。

図 2 は、本発明の焼結磁石サンプル 1 の c 面の組織を S E M により撮影した図面代用写真である。

図 3 は、比較サンプル 3 の a 面の組織を S E M により撮影した図面代用写真である。

図 4 は、比較サンプル 3 の c 面の組織を S E M により撮影した図面代用写真である。

図 5 は、本発明サンプル 1 の σ -T 曲線を示すグラフである。

図 6 は、本発明サンプル 2 の σ -T 曲線を示すグラフである。

図 7 は、比較サンプル 1 の σ -T 曲線を示すグラフである。

図 8 は、本発明サンプルの L a C o 置換量別配向度を示したグラフである。

図 9 は、本発明サンプルの、HcJ-B r 特性を示したグラフである。

図 10 は、水系後添加の本発明サンプルと、有機溶剤系前添加の比較サンプルとの、キュリー点 T c の x に対する依存性を示したグラフである。

図 11 は、水系後添加の本発明サンプルと、有機溶剤系前添加の比較サ

ンプルとの、HcJのxに対する依存性を示したグラフである。

図12は、水系後添加の本発明サンプルと、有機溶剤系前添加の比較サンプルとの、角型性(H_k / H_{cJ})のxに対する依存性を示したグラフである。

図13は、水系後添加の本発明サンプルと、有機溶剤系前添加の比較サンプルとの異方性磁場(H_A)を示したグラフである。

図14は、本発明サンプルの配向度を示すグラフである。

図15は、本発明サンプルの仮焼温度1250℃での密度別磁氣的配向度を示したグラフである。

図16は、本発明サンプルの仮焼温度1250℃でのH_{cJ}-B_r およびH_k / H_{cJ}を示したグラフである。

図17は、本発明サンプルの1220℃での焼結体サンプルの角型性H_k / H_{cJ}を示したグラフである。

図18は、本発明サンプルの置換量別磁氣的配向度(I_r / I_s)を示したグラフである。

ある。

図19は、1200℃、1220℃、1240℃でそれぞれ焼成したサンプルの、磁気特性を示したグラフである。

図20は、有機溶剤系前添加の本発明サンプルと、水系前添加の比較サンプルとの、キュリー点T_cのxに対する依存性を示したグラフである。

図21は、有機溶剤系前添加の本発明サンプルと、水系前添加の比較サンプルとの、H_{cJ}のxに対する依存性を示したグラフである。

図22は、2つのキュリー温度の求め方を説明するための参考グラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の磁石材料は、

Sr, Ba または Ca, Co, R (R は希土類元素 (Y を含む) および Bi から選択される少なくとも 1 種の元素を表す) を含有する六方晶マグネトプランバイト型フェライトであって、少なくとも 2 つの異なるキュリー温度 T_{c1} , T_{c2} を有し、この 2 つの異なるキュリー温度 T_{c1} , T_{c2} は $400 \sim 480^\circ\text{C}$ であり、かつこれら T_{c1} , T_{c2} の差の絶対値が 5°C 以上である。このように 2 つの異なるキュリー温度を有する構造とすることで、角形性 H_k / H_{cJ} が著しく改善されると共に、高価な Co や R の含有量を少なくすることが可能になる。

キュリー温度 (T_c) は、磁性材料が強磁性から常磁性に変化する際の温度である。 T_c を測定するにはいくつかの方法があるが、特に複数の T_c をもつ磁性材料の場合は、ヒータなどで測定サンプルの温度を変化させながら、磁化-温度曲線 ($\sigma-T$ 曲線) を描くことにより T_c を求める。ここで、磁化の測定には、振動式磁力計 (VSM) が多く用いられる。これは、サンプルの周囲にヒータ等を設置する空間を確保しやすいためである。

試料は粉末でも焼結体でもよいが、粉体の場合は耐熱性の接着剤のようなもので固定する必要がある。また、温度の均一性と追随性をよくするため、磁化の測定精度が確保できる範囲で、サンプルはなるべく小さくすることが好ましい (本発明の実施例では、直径: 5 mm 、高さ: 6.5 mm 程度)。また、周囲温度とサンプルの温度を一致させるために、周囲温度の変化速度を遅くすることが好ましい。

サンプルは異方性でも、等方性でもよいが、異方性サンプルの場合は磁化容易軸方向である c 軸方向に着磁後、 c 軸方向に測定することが好まし

い。等方性サンプルの場合は、着磁方向と同一方向の磁化を測定する。サンプルの着磁は、10 kOe以上の十分に大きな磁場を印加して行う。通常は常温で着磁した後、温度を上げながらサンプルの磁化を測定していくが、このとき磁場は全く印加しないか、印加しても1 kOe以下の弱い磁場下で測定することが好ましい。これは、大きな磁場を印加しながら測定すると、キュリー温度以上の常磁性成分も検出してしまい、 T_c が不明確になりやすいためである。

2つのキュリー温度が表れる例を図22に示す。図に示すように、 T_{c1} より高温の $\sigma-T$ 曲線は、上に凸となる。この場合、一段目のキュリー温度(T_{c1})は、接線①と接線②の交点から求めることができる。また、二段目のキュリー温度(T_{c2})は、接線③と $\sigma=0$ の軸との交点から求められる。

2つの異なるキュリー点 T_{c1} 、 T_{c2} は、その差の絶対値が5℃以上、好ましくは10℃以上である。これらのキュリー温度は400～480℃、好ましくは400～470℃、さらには430～460℃の範囲である。なお、純粋なM型Srフェライトの T_c は465℃程度である。

ここで、温度 T_{c1} における磁化(σ_1)の、25℃の室温における磁化(σ_{RT})に対する割合(σ_1/σ_{RT})は、好ましくは0.5%～30%、より好ましくは1%～20%、さらに好ましくは2%～10%である。 σ_1/σ_{RT} が0.5%未満の場合、二段目の T_{c2} は実質的に検出することが困難になる。また、 σ_1/σ_{RT} がこの範囲を外れると本発明の効果が得難くなる。

この2つのキュリー温度は、本発明のフェライト結晶の組織構造が、後述する製造方法などにより磁氣的に異なるM型フェライトの2相構造となるために発現すると考えられる。ただし、通常のX線回折法ではM相の単

相が検出される。

本発明の焼結磁石の角形性 H_k / H_{cJ} は、好ましくは 90 % 以上、特に 92 % 以上が得られる。なお、最高では 95 % に及ぶ。また、本発明の焼結磁石の配向度 I_r / I_s は、好ましくは 96.5 % 以上、より好ましくは 97 % 以上が得られる。なお、最高では 98 % 程度に及ぶ。配向度の向上により、高い B_r が得られる。また、成形体の場合は、磁氣的配向度は成形体密度に影響されるため、正確な評価ができない場合がある。このため成形体の表面に対し X 線回折測定を行い、回折ピークの面指数と強度とから成形体の結晶学的な配向度 (X 線配向度) を求める。すなわち、X 線配向度として $\Sigma I(00L) / \Sigma I(hkL)$ を用いる。ここで、 $(00L)$ は、 (004) や (006) 等の c 面を総称する表示であり、 $\Sigma I(00L)$ は $(00L)$ 面のすべてのピーク強度の合計である。また、 (hkL) は、検出されたすべてのピークを表し、 $\Sigma I(hkL)$ はそれらの強度の合計である。実際には、特性 X 線に $Cu K\alpha$ 線を用いる場合は、例えば、 2θ が $10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で測定を行って、この範囲のピーク強度を計算に用いる。この成形体の X 線配向度は、焼結体の配向度をかなりの程度支配する。焼結体 c 面の、 $\Sigma I(00L) / \Sigma I(hkL)$ は好ましくは 0.85 以上、より好ましくは 0.9 以上であり、その上限としては 1.0 である。なお、下記の各実施例において、図中配向度を $\Sigma I(001) / \Sigma I(hkl)$ として記載する場合がある。

本発明の磁石は、 Sr 、 Ba または Ca 、 Co 、 R [R は希土類元素 (Y を含む) および Bi から選択される少なくとも 1 種の元素を表す] を含有する六方晶マグネトプランバイト型フェライトを主相に有し、この主相は好ましくは Sr 、 Ba 、 Ca および Pb から選択される少なくとも 1 種の元素であって、 Sr または Ba を必ず含むものを A' とし、希土類元

素 (Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、A', R, FeおよびMそれぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A' : 1~13原子%、

R : 0.05~10原子%、

Fe : 80~95原子%、

M : 0.1~5原子%

である。

また、より好ましくは、

A' : 3~11原子%、

R : 0.2~6原子%、

Fe : 83~94原子%、

M : 0.3~4原子%であり、

さらに好ましくは、

A' : 3~9原子%、

R : 0.5~4原子%、

Fe : 86~93原子%、

M : 0.5~3原子%である。

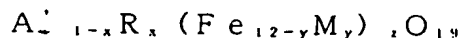
上記各構成元素において、A' は、Sr、Ba、CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、SrまたはBaを必ず含む。A' が小さすぎると、M型フェライトが生成しないか、 α -Fe₂O₃等の非磁性相が多くなってくる。A' はSrを必ず含むことが好ましく、A' が大きすぎるとM型フェライトが生成しないか、SrFeO_{3-x}等の非磁性相が多くなってくる。A' 中のSrの比率は、好ましくは51原子%以上、より好ましくは70原子%以上、さらに好ましくは100原子%である。

A' 中の S r の比率が低すぎると、飽和磁化向上と保磁力の著しい向上とを共に得ることができなくなってくる。

R は、希土類元素（Y を含む）および B i から選択される少なくとも 1 種の元素である。R には、L a、N d、P r、特に L a が必ず含まれることが好ましい。R が小さすぎると、M の固溶量が少なくなり、本発明の効果が得られ難くなる。R が大きすぎると、オルソフェライト等の非磁性の異相が多くなってくる。R 中において L a の占める割合は、好ましくは 40 原子% 以上、より好ましくは 70 原子% 以上であり、飽和磁化向上のためには R として L a だけを用いることが最も好ましい。これは、六方晶 M 型フェライトに対する固溶限界量を比較すると、L a が最も多いためである。したがって、R 中の L a の割合が低すぎると R の固溶量を多くすることができず、その結果、元素 M の固溶量も多くすることができなくなり、本発明の効果が小さくなってしまう。また、B i を併用すれば仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。

元素 M は、C o または C o および Z n である。M が小さすぎると、本発明の効果が得難くなり、M が大きすぎると、B r や H c l が逆に低下し本発明の効果を不得難くなる。M 中の C o の比率は、好ましくは 10 原子% 以上、より好ましくは 20 原子% 以上である。C o の比率が低すぎると、保磁力向上が不十分となってくる。

また、好ましくは上記の六方晶マグネトプランバイト型フェライトは、



と表したとき、

$$0.04 \leq x \leq 0.9, \text{特に } 0.04 \leq x \leq 0.6,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

である。

また、より好ましくは

$$0.04 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.04 \leq y \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq x/y \leq 5,$$

$$0.7 \leq z \leq 1.2$$

であり、さらに好ましくは

$$0.1 \leq x \leq 0.4,$$

$$0.1 \leq y \leq 0.4,$$

$$0.8 \leq z \leq 1.1$$

であり、特に好ましくは

$$0.9 \leq z \leq 1.05$$

である。

上記式において、 x が小さすぎると、すなわち元素Rの量が少なすぎると、六方晶フェライトに対する元素Mの固溶量を多くできなくなり、飽和磁化向上効果および／または異方性磁場向上効果が不十分となってくる。 x が大きすぎると六方晶フェライト中に元素Rが置換固溶できなくなり、例えば元素Rを含むオルソフェライトが生成して飽和磁化が低くなってくる。 y が小さすぎると飽和磁化向上効果および／または異方性磁場向上効果が不十分となってくる。 y が大きすぎると六方晶フェライト中に元素Mが置換固溶できなくなってくる。また、元素Mが置換固溶できる範囲であっても、異方性定数(K_1)や異方性磁場(H_A)の劣化が大きくなってしまう。 z が小さすぎると Sr および元素Rを含む非磁性相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまう。 z が大きすぎると $\alpha-Fe_2O_3$ 相または元素Mを

含む非磁性スピネルフェライト相が増えるため、飽和磁化が低くなってしまふ。なお、上記式は不純物が含まれていないものとして規定されている。

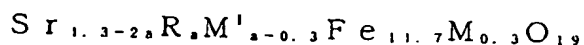
上記式 I において、 x/y が小さすぎても大きすぎても元素 R と元素 M との価数の平衡がとれなくなり、W 型フェライト等の異相が生成しやすくなる。元素 M は 2 価であるから、元素 R が 3 価イオンである場合、理想的には $x/y = 1$ である。なお、 x/y が 1 超の領域で許容範囲が大きい理由は、 y が小さくても $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元によって価数の平衡がとれるためである。

組成を表わす上記式 I において、酸素 (O) の原子数は 19 となっているが、これは、R がすべて 3 価であって、かつ $x = y$ 、 $z = 1$ のときの化学量論組成比を示したものである。R の種類や x 、 y 、 z の値によって、酸素の原子数は異なってくる。また、例えば焼成雰囲気還元性雰囲気の場合は、酸素の欠損 (ベイクンシー) ができる可能性がある。さらに、Fe は M 型フェライト中においては通常 3 価で存在するが、これが 2 価などに変化する可能性もある。また、Co 等の M で示される元素も価数が変化する可能性があり、これらにより金属元素に対する酸素の比率は変化する。本明細書では、R の種類や x 、 y 、 z の値によらず酸素の原子数を 19 と表示してあるが、実際の酸素の原子数は化学量論組成比から多少偏倚していてもよい。

フェライトの組成は、蛍光 X 線定量分析などにより測定することができる。また、上記の主相の存在は X 線回折や電子回折等から確認される。

磁石粉末には、 B_2O_3 が含まれていてもよい。 B_2O_3 を含むことにより仮焼温度および焼結温度を低くすることができるので、生産上有利である。 B_2O_3 の含有量は、磁石粉末全体の 0.5 重量% 以下であることが好ましい。 B_2O_3 含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。

磁石粉末中には、Na、KおよびRbの少なくとも1種が含まれていてもよい。これらをそれぞれ Na_2O 、 K_2O および Rb_2O に換算したとき、これらの含有量の合計は、磁石粉末全体の3重量%以下であることが好ましい。これらの含有量が多すぎると、飽和磁化が低くなってしまふ。これらの元素をM'で表わしたとき、フェライト中においてM'は例えば



の形で含有される。なお、この場合、 $0.3 < a \leq 0.5$ であることが好ましい。aが大きすぎると、飽和磁化が低くなってしまふ他、焼成時に元素M'が多量に蒸発してしまうという問題が生じる。

また、これらの不純物の他、例えばSi、Al、Ga、In、Li、Mg、Mn、Ni、Cr、Cu、Ti、Zr、Ge、Sn、V、Nb、Ta、Sb、As、W、Mo等を酸化物の形で、それぞれ酸化シリコン1重量%以下、酸化アルミニウム5重量%以下、酸化ガリウム5重量%以下、酸化インジウム3重量%以下、酸化リチウム1重量%以下、酸化マグネシウム3重量%以下、酸化マンガン3重量%以下、酸化ニッケル3重量%以下、酸化クロム5重量%以下、酸化銅3重量%以下、酸化チタン3重量%以下、酸化ジルコニウム3重量%以下、酸化ゲルマニウム3重量%以下、酸化スズ3重量%以下、酸化バナジウム3重量%以下、酸化ニオブ3重量%以下、酸化タンタル3重量%以下、酸化アンチモン3重量%以下、酸化砒素3重量%以下、酸化タングステン3重量%以下、酸化モリブデン3重量%以下程度含有されていてもよい。

次に、焼結磁石を製造する方法を説明する。

上記フェライトを有する焼結磁石は、原料粉末として、通常、Fe、A（AはSr、BaまたはCaであって、必要によりPbを有する）、Co、R〔Rは希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1

種類の元素)を含有する化合物の粉末を用い、これらの原料粉末の2種以上の混合物(ただし、FeおよびAを必ず含む)を仮焼する。そして、仮焼後、さらに前記Fe, A(AはSr, BaまたはCaであって、必要によりPbを有する), Co, R(Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種類の元素)を含有する化合物の粉末のうち、少なくとも1種または2種以上を添加混合し、粉碎、成形、焼成して製造される。前記Fe, A(AはSr, BaまたはCaであって、必要によりPbを有する), Co, R(Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種類の元素)を含有する化合物の粉末としては、酸化物、または焼成により酸化物となる化合物、例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のいずれであってもよい。原料粉末の平均粒径は特に限定されないが、特に酸化鉄は微細粉末が好ましく、一次粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、上記の原料粉末の他、必要に応じて B_2O_3 等や、他の化合物、例えばSi, Al, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Cr, Cu, Ti, Zr, Ge, Sn, V, Nb, Ta, Sb, As, W, Mo等を含む化合物を添加物あるいは不可避成分等の不純物として含有していてもよい。

仮焼は、空気中において例えば $1000\sim 1350^\circ\text{C}$ で1秒間～10時間、特に1秒間～3時間程度行えばよい。

このようにして得られた仮焼体は、実質的にマグネトプランバイト型のフェライト構造をもち、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ である。平均粒径は走査型電子顕微鏡により測定すればよい。

次いで、仮焼体を粉碎した後、または粉碎時に前記Fe, A(AはSr,

B a または C a であって、必要により P b を有する)、C o、R (R は希土類元素 (Y を含む) および B i から選択される少なくとも 1 種類の元素) を含有する化合物の粉末の少なくとも 1 種または 2 種以上を混合し、成形し、焼結することにより製造する。具体的には、以下の手順で製造することが好ましい。化合物の粉末の添加量は、仮焼体の 1 ~ 100 体積%、より好ましくは 5 ~ 70 体積%、特に 10 ~ 50 体積% が好ましい。

前記化合物のうちの R 酸化物は、水に対する溶解度が比較的大きく、湿式成形の際に流出してしまうなどの問題がある。また、吸湿性もあるため、秤量誤差の原因になりやすい。このため、R 化合物としては、炭酸塩または水酸塩が好ましい。

前記化合物の添加時期は仮焼後、焼成前であれば特に規制されるものではないが、好ましくは次に説明する粉碎時に添加することが好ましい。添加される原料粉末の種類や量は任意であり、同じ原料を仮焼前後で分けて添加してもよい。ただし、C o または R については全量の 30 % 以上、特に 50 % 以上は仮焼後に行う後工程で添加することが好ましい。なお、添加される化合物の平均粒径は、通常 0.1 ~ 2 μm 程度とする。

本発明では、酸化物磁性体粒子と、分散媒としての水と、分散剤と添加物とを含む成形用スラリーを用いて湿式成形を行うことが好ましいが、分散剤の効果をより高くするためには、湿式成形工程の前に湿式粉碎工程を設けることが好ましい。また、酸化物磁性体粒子として仮焼体粒子を用いる場合、仮焼体粒子は一般に顆粒状であるので、仮焼体粒子の粗粉碎ないし解砕のために、湿式粉碎工程の前に乾式粗粉碎工程を設けることが好ましい。なお、共沈法や水熱合成法などにより酸化物磁性体粒子を製造した場合には、通常、乾式粗粉碎工程は設けず、湿式粉碎工程も必須ではないが、配向度をより高くするためには湿式粉碎工程を設けることが好ましい。

以下では、仮焼体粒子を酸化物磁性体粒子として用い、乾式粗粉碎工程および湿式粉碎工程を設ける場合について説明する。

乾式粗粉碎工程では、通常、BET比表面積が2～10倍程度となるまで粉碎する。粉碎後の平均粒径は、0.1～1 μ m程度、BET比表面積は4～10m²/g程度であることが好ましく、粒径のCVは80%以下、特に10～70%に維持することが好ましい。粉碎手段は特に限定されず、例えば乾式振動ミル、乾式アトライター（媒体攪拌型ミル）、乾式ボールミル等が使用できるが、特に乾式振動ミルを用いることが好ましい。粉碎時間は、粉碎手段に応じて適宜決定すればよい。なお、乾式粉碎工程時に、前記原料粉末の一部を添加することが好ましい。

乾式粗粉碎には、仮焼体粒子に結晶歪を導入して保磁力H_{cB}を小さくする効果もある。保磁力の低下により粒子の磁氣的凝集が抑制され、分散性が向上する。これにより配向度が向上する。粒子に導入された結晶歪は、後の焼結工程において解放され、焼結後には高い保磁力を有する永久磁石とすることができる。

なお、乾式粗粉碎の際には、通常、SiO₂と、焼成によりCaOとなるCaCO₃とが添加される。SiO₂およびCaCO₃は、一部を仮焼前に添加してもよく、その場合には特性向上が認められる。また、SiO₂およびCaCO₃は、後の湿式粉碎時に添加してもよい。

乾式粗粉碎の後、粉碎された粒子と水とを含む粉碎用スラリーを調製し、これを用いて湿式粉碎を行う。粉碎用スラリー中の仮焼体粒子の含有量は、10～70重量%程度であることが好ましい。湿式粉碎に用いる粉碎手段は特に限定されないが、通常、ボールミル、アトライター、振動ミル等を用いることが好ましい。粉碎時間は、粉碎手段に応じて適宜決定すればよい。

湿式粉碎後、粉碎用スラリーを濃縮して成形用スラリーを調製する。濃縮は、遠心分離などによって行えばよい。成形用スラリー中の仮焼体粒子の含有量は、60～90重量%程度であることが好ましい。

湿式成形工程では、成形用スラリーを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1～0.5 ton/cm²程度、印加磁場は5～15 kOe程度とすればよい。

成型用のスラリーに非水系の分散媒を用いると、高配向度が得られ好ましいが、本発明では好ましくは水系分散媒に分散剤が添加された成形用スラリーを用いる。本発明で好ましく用いる分散剤は、水酸基およびカルボキシル基を有する有機化合物であるか、その中和塩であるか、そのラク톤であるか、ヒロドキシメチルカルボニル基を有する有機化合物であるか、酸として解離し得るエノール型水酸基を有する有機化合物であるか、その中和塩であることが好ましい。

なお、非水系の分散媒を用いる場合には、例えば特開平6-53064号公報に記載されているように、トルエン、キシレン等のような有機溶媒に、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、およびその金属塩等のような界面活性剤を添加して、分散媒とする。このような分散媒を用いることにより、分散しにくいサブミクロンサイズのフェライト粒子を用いた場合でも最高で98%程度の高い磁氣的配向度を得ることが可能である。

上記水系分散媒を用いる場合の分散剤としての有機化合物は、炭素数が3～20、好ましくは4～12であり、かつ、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子の50%以上に水酸基が結合しているものである。炭素数が2以下であると、本発明の効果が実現しない。また、炭素数が3以上であっても、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子への水酸基の結合比率が50%未満であれば、やはり本発明の効果は実現しない。

なお、水酸基の結合比率は、上記有機化合物について限定されるものであり、分散剤そのものについて限定されるものではない。例えば、分散剤として、水酸基およびカルボキシル基を有する有機化合物（ヒドロキシカルボン酸）のラクトンを用いるとき、水酸基の結合比率の限定は、ラクトンではなくヒドロキシカルボン酸自体に適用される。

上記有機化合物の基本骨格は、鎖式であっても環式であってもよく、また、飽和であっても不飽和結合を含んでいてもよい。

分散剤としては、具体的にはヒドロキシカルボン酸またはその中和塩もしくはそのラクトンが好ましく、特に、グルコン酸（ $C=6$ ； $OH=5$ ； $COOH=1$ ）またはその中和塩もしくはそのラクトン、ラクトビオン酸（ $C=12$ ； $OH=8$ ； $COOH=1$ ）、酒石酸（ $C=4$ ； $OH=2$ ； $COOH=2$ ）またはこれらの中和塩、グルコヘプトン酸 γ -ラクトン（ $C=7$ ； $OH=5$ ）が好ましい。そして、これらのうちでは、配向度向上効果が高く、しかも安価であることから、グルコン酸またはその中和塩もしくはそのラクトンが好ましい。

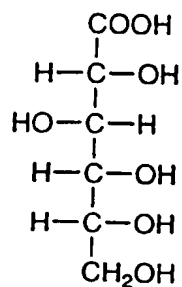
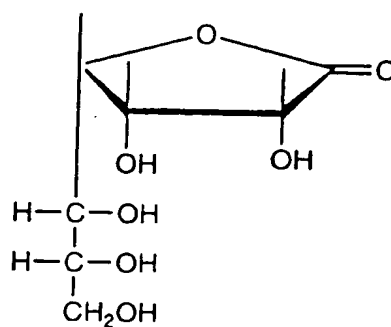
ヒドロキシメチルカルボニル基を有する有機化合物としては、ソルボースが好ましい。

酸として解離し得るエノール型水酸基を有する有機化合物としては、アスコルビン酸が好ましい。

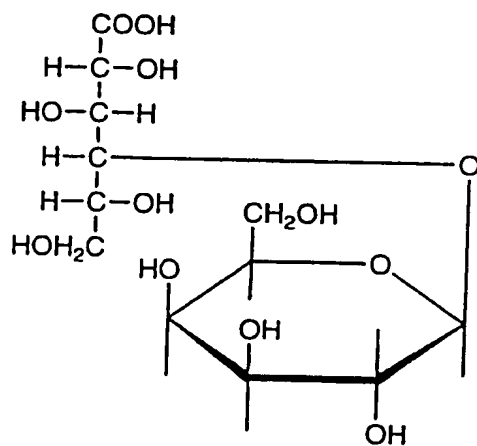
なお、本発明では、クエン酸またはその中和塩も分散剤として使用可能である。クエン酸は水酸基およびカルボキシル基を有するが、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子の50%以上に水酸基が結合しているという条件は満足しない。しかし、配向度向上効果は認められる。

上記した好ましい分散剤の一部について、構造を以下に示す。

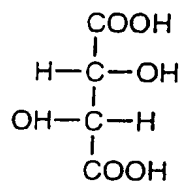
D - グルコン酸

 α - D - グルコヘプトン酸
 γ -ラクトン

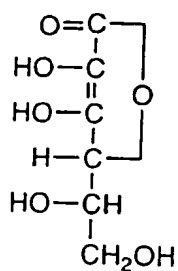
ラクトビオン酸



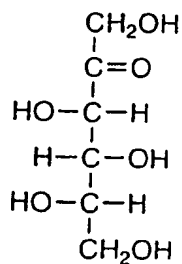
(R, R) - 酒石酸



アスコルビン酸



L - (-) - ソルボース



磁場配向による配向度は、スラリーの上澄みのpHの影響を受ける。具体的には、pHが低すぎると配向度は低下し、これにより焼結後の残留磁束密度が影響を受ける。分散剤として水溶液中で酸としての性質を示す化合物、例えばヒドロキシカルボン酸などを用いた場合には、スラリーの上澄みのpHが低くなってしまう。したがって、例えば、分散剤と共に塩基性化合物を添加するなどして、スラリー上澄みのpHを調整することが好ましい。上記塩基性化合物としては、アンモニアや水酸化ナトリウムが好ましい。アンモニアは、アンモニア水として添加すればよい。なお、ヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩を用いることにより、pH低下を防ぐこともできる。

フェライト磁石のように副成分として SiO_2 および CaCO_3 を添加する場合、分散剤としてヒドロキシカルボン酸やそのラクトンを用いると、主として成形用スラリー調製の際にスラリーの上澄みと共に SiO_2 および CaCO_3 が流出してしまい、HcJが低下するなど所望の性能が得られなくなる。また、上記塩基性化合物を添加するなどしてpHを高くしたときには、 SiO_2 および CaCO_3 の流出量がより多くなる。これに対し、ヒドロキシカルボン酸のカルシウム塩を分散剤として用いれば、 SiO_2 および CaCO_3 の流出が抑えられる。ただし、上記塩基性化合物を添加したり、分散剤としてナトリウム塩を用いたりした場合でも、 SiO_2 および CaCO_3 を目標組成に対し過剰に添加すれば、磁石中の SiO_2 量および CaO 量の不足を防ぐことができる。なお、アスコルビン酸を用いた場合には、 SiO_2 および CaCO_3 の流出はほとんど認められない。

上記理由により、スラリー上澄みのpHは、好ましくは7以上、より好ましくは8～11である。

分散剤として用いる中和塩の種類は特に限定されず、カルシウム塩やナ

トリウム塩等のいずれであってもよいが、上記理由から、好ましくはカルシウム塩を用いる。分散剤にナトリウム塩を用いたり、アンモニア水を添加した場合には、副成分の流出のほか、成形体や焼結体にクラックが発生しやすくなるという問題が生じる。

なお、分散剤は2種以上を併用してもよい。

分散剤の添加量は、酸化物磁性体粒子である仮焼体粒子に対し、好ましくは0.05～3.0重量%、より好ましくは0.10～2.0重量%である。分散剤が少なすぎると配向度の向上が不十分となる。一方、分散剤が多すぎると、成形体や焼結体にクラックが発生しやすくなる。

なお、分散剤が水溶液中でイオン化し得るもの、例えば酸や金属塩などであるときには、分散剤の添加量はイオン換算値とする。すなわち、水素イオンや金属イオンを除く有機成分に換算して添加量を求める。また、分散剤が水和物である場合には、結晶水を除外して添加量を求める。例えば、分散剤がグルコン酸カルシウム一水和物である場合の添加量は、グルコン酸イオンに換算して求める。

また、分散剤がラクトンからなるとき、あるいはラクトンを含むときには、ラクトンがすべて開環してヒドロキシカルボン酸になるものとして、ヒドロキシカルボン酸イオン換算で添加量を求める。

分散剤の添加時期は特に限定されず、乾式粗粉碎時に添加してもよく、湿式粉碎時の粉碎用スラリー調製の際に添加してもよく、一部を乾式粗粉碎の際に添加し、残部を湿式粉碎の際に添加してもよい。あるいは、湿式粉碎後に攪拌などによって添加してもよい。いずれの場合でも、成形用スラリー中に分散剤が存在することになるので、本発明の効果は実現する。ただし、粉碎時に、特に乾式粗粉碎時に添加するほうが、配向度向上効果は高くなる。乾式粗粉碎に用いる振動ミル等では、湿式粉碎に用いるボー

ルミル等に比べて粒子に大きなエネルギーが与えられ、また、粒子の温度が上昇するため、化学反応が進行しやすい状態になると考えられる。したがって、乾式粗粉碎時に分散剤を添加すれば、粒子表面への分散剤の吸着量がより多くなり、この結果、より高い配向度が得られるものと考えられる。実際に、成形用スラリー中における分散剤の残留量（吸着量にほぼ等しいと考えられる）を測定すると、分散剤を乾式粗粉碎時に添加した場合のほうが、湿式粉碎時に添加した場合よりも添加量に対する残留量の比率が高くなる。なお、分散剤を複数回に分けて添加する場合には、合計添加量が前記した好ましい範囲となるように各回の添加量を設定すればよい。

成形工程後、成形体を大気中または窒素中において $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理して、添加した分散剤を十分に分解除去する。次いで焼結工程において、成形体を例えば大気中で好ましくは $1150 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1160 \sim 1220^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 3$ 時間程度焼結して、異方性フェライト磁石を得る。

本発明の磁石の平均結晶粒径は、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるが、本発明では平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ を超えていても、十分に高い保磁力が得られる。結晶粒径は走査型電子顕微鏡によって測定することができる。なお、比抵抗は $10^9 \Omega\text{m}$ 程度以上である。

なお、前記成形体をクラッシャー等を用いて解砕し、ふるい等により平均粒径が $100 \sim 700 \mu\text{m}$ 程度となるように分級して磁場配向顆粒を得、これを乾式磁場成形した後、焼結することにより焼結磁石を得てもよい。

なお、前記の仮焼体のスラリーを用いた粉碎後、これを乾燥し、その後焼成を行って磁石粉末を得てもよい。

本発明には、薄膜磁性層を有する磁気記録媒体も包含される。この薄膜

磁性層は、上記した本発明の磁石粉末と同様に、六方晶マグネトブランバイト型フェライト相を有する。また、不純物等の含有量は上記と同等である。

本発明の磁石を使用することにより、一般に次に述べるような効果が得られ、優れた応用製品を得ることができる。すなわち、従来のフェライト製品と同一形状であれば、磁石から発生する磁束密度を増やすことができるため、モータであれば高トルク化等を実現でき、スピーカーやヘッドホンであれば磁気回路の強化により、リニアリティーのよい音質が得られるなど応用製品の高性能化に寄与できる。また、従来と同じ機能でよいとすれば、磁石の大きさ（厚み）を小さく（薄く）でき、小型軽量化（薄型化）に寄与できる。また、従来は界磁用の磁石を巻線式の電磁石としていたようなモータにおいても、これをフェライト磁石で置き換えることが可能となり、軽量化、生産工程の短縮、低価格化に寄与できる。さらに、保磁力（ H_cJ ）の温度特性に優れているため、従来はフェライト磁石の低温減磁（永久減磁）の危険のあった低温環境でも使用可能となり、特に寒冷地、上空域などで使用される製品の信頼性を著しく高めることができる。

本発明の磁石材料は所定の形状に加工され、下記に示すような幅広い用途に使用される。

例えば、フューエルポンプ用、パワーウィンド用、ABS用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータ；FDDスピンドル用、VTRキャブスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャブスタン用、VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャブスタン用、CD、LD、MDスピンドル用、CD、LD、MDロー

ディング用、CD、LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータ；
 エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、
 扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動
 用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機
 器用モータ；ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テー
 ブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータ；その他、オー
 トバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロン管、
 MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランパ、ディストリビュータ用
 センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ
 等に好適に使用される。

実施例

実施例1〔焼結磁石：サンプル1、2（水系後添加）〕

原料としては、次のものを用いた。

Fe_2O_3 粉末（一次粒子径 $0.3\mu\text{m}$ ）、 1000.0g
 （不純物としてMn、Cr、Si、Clを含む）

SrCO_3 粉末（一次粒子径 $2\mu\text{m}$ ）、 161.2g
 （不純物としてBa、Caを含む）

また添加物として、

SiO_2 粉末（一次粒子径 $0.01\mu\text{m}$ ） 2.30g

CaCO_3 粉末（一次粒子径 $1\mu\text{m}$ ） 1.72g

を用いた。

上記出発原料および添加物を湿式アトライターで粉碎後、乾燥・整粒し、
 これを空气中において 1250°C で3時間焼成し、顆粒状の仮焼体を得た。

得られた仮焼体に対し、 SiO_2 、 CaCO_3 、炭酸ランタン〔 $\text{La}_2(\text{C}$

$\text{O}_3) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ 、酸化コバルト (CoO) を、それぞれ表 1 に示す分量で混合し、さらにグルコン酸カルシウムを表 1 に示す分量添加し、バッチの振動ロッドミルにより 20 分間乾式粗粉碎した。このとき、粉碎による歪みが導入され、仮焼体粒子の H_{cJ} は、1.7 kOe に低下していた。

次いで、同様にして得られた粗粉碎材 177 g を採取し、これに原料として使用したのと同じ酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 37.25 g 加え、分散媒として水を 400 cc 加えて混合し、粉碎用スラリーを調整した。

この湿式粉碎用スラリーを用いて、ボールミル中で湿式粉碎を 40 時間行った。湿式粉碎後の比表面積は、 $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$) であった。湿式粉碎後のスラリーの上澄み液の pH は、9.5 であった。

湿式粉碎後、粉碎用スラリーを遠心分離して、スラリー中の仮焼体粒子の濃度が 78% となるように調整し、成形用スラリーとした。この成形用スラリーから水を除去しながら圧縮成形を行った。この成形は、圧縮方向に約 13 kOe の磁場を印加しながら行った。得られた成形体は、直径 30 mm、高さ 18 mm の円柱状であった。成形圧力は 0.4 ton/cm^2 とした。また、このスラリーの一部を乾燥後、1000℃で焼成して全て酸化物となるように処理した後、蛍光 X 線定量分析法により各成分量を分析した。結果を表 2 および表 3 に示す。

次に、成形体を 100～300℃で熱処理してグルコン酸を十分に除去した後、空気中において、昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{分間}$ とし、1220℃で 1 時間保持することにより焼成を行い、焼結体を得た。得られた焼結体の上下面を加工した後、残留磁束密度 (B_r)、保磁力 (H_{cJ} および H_{cb}) および最大エネルギー積 $[(BH)_{\text{max}}]$ 、飽和磁化 ($4\pi I_s$)、磁氣的配向度 (I_r/I_s)、角型性 (H_k/H_{cJ}) を測定した。次いでサンプルを直径 5 mm × 高さ 6.5 mm の円柱に加工した (高さ方向が c 軸方向)。試料振動式磁

力計 (VSM) によりサンプルを着磁後、磁場を印加しない状態で c 軸方向の残留磁化の温度依存性を測定することによりキュリー温度 T_c を求めた。

この測定方法をさらに詳しく述べる。最初に、円柱サンプルの高さ方向 (c 軸方向) に、室温で約 20 kOe の磁場を印加することにより、着磁した。次に、磁場電流をゼロとし (ただし、磁極の残留磁化により、約 50 (Oe) の磁場が発生)、サンプルの周囲に配置したヒーターを加熱することにより、約 10 °C/分の速度で昇温させて、サンプルの温度と磁化を同時に測定することにより、 σ - T 曲線を描いた。結果を図 5、図 6 に示す。また、サンプル No. 1 の a 軸方向と c 軸方向の組織の SEM 写真をそれぞれ図 1、2 に示す。

図 5、6 から明らかなように、本発明サンプル No. 1、2 のキュリー温度 T_c は、440 °C と 456 °C、および 434 °C と 454 °C のそれぞれ 2 段になっていることがわかる。また、一段目の T_c (T_{c1}) の点における σ と 25 °C の σ の比は、各々 5.5 % および 6.0 % であった。なお、 T_{c1} 以上の温度で σ - T 曲線は上に凸の曲線となり、 T_{c1} と T_{c2} は明確に決定できた。このことから、本発明サンプルの焼結体は、磁氣的性質の異なる 2 相構造となっているものと考えられる。なお、各試料を X 線回折により解析したところ、いずれも M 型フェライト単相であった。また、格子定数に大きな違いは認められなかった。

比較例 1 (焼結磁石：サンプル 3 (水系前添加))

原料としては、次のものを用いた。

Fe_2O_3 粉末 (一次粒子径 0.3 μm)、1000.0 g

(不純物として Mn, Cr, Si, Cl を含む)

$SrCO_3$ 粉末 (一次粒子径 2 μm)、130.3 g

(不純物としてBa, Caを含む)

酸化コバルト	17.56 g
La ₂ O ₃	35.67 g

また添加物として、

SiO ₂ 粉末 (一次粒子径0.01 μm)	2.30 g
CaCO ₃ 粉末 (一次粒子径1 μm)	1.72 g

を用いた。

上記出発原料および添加物を湿式アトライターで粉碎後、乾燥・整粒し、これを空気中において1250℃で3時間焼成し、顆粒状の仮焼体を得た。得られた仮焼体の磁気特性を試料振動式磁力計(VSM)で測定した結果、飽和磁化 σ_s は68 emu/g、保磁力HcJは4.6 kOeであった。

得られた仮焼体に対し、SiO₂、CaCO₃を、それぞれ表1に示す分量で混合し、さらにグルコン酸カルシウムを表1に示す分量添加し、バッチの振動ロッドミルにより20分間乾式粗粉碎した。このとき、粉碎による歪みが導入され、仮焼体粒子のHcJは、1.7 kOeに低下していた。

次いで、このようにして得られた粗粉碎材を210 g採取し、分散媒として水を400 cc加えて混合し、粉碎用スラリーを調整した。

この湿式粉碎用スラリーを用いて、ボールミル中で湿式粉碎を40時間行った。湿式粉碎後の比表面積は、8.5 m²/g (平均粒径0.5 μm)であった。湿式粉碎後のスラリーの上澄み液のpHは、9~10であった。

湿式粉碎後、粉碎用スラリーを遠心分離して、スラリー中の仮焼体粒子の濃度が約78%となるように調整し、成形用スラリーとした。この成形用スラリーから水を除去しながら圧縮成形を行った。この成形は、圧縮方向に約13 kOeの磁場を印加しながら行った。得られた成形体は、直径30 mm、高さ18 mmの円柱状であった。成形圧力は0.4 ton/cm²とした。ま

た、このスラリーの一部を乾燥後、1000℃で焼成して全て酸化物となるように処理した後、蛍光X線定量分析法により各成分量を分析した。分析結果を表2および表3に示す。

次に、成形体を100～360℃で熱処理してグルコン酸を十分に除去した後、空气中において、昇温速度を5℃/分間とし、1220℃で1時間保持することにより焼成を行い、焼結体を得た。得られた焼結体の上下面を加工した後、残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_{cJ} および H_{cB})および最大エネルギー積 $[(BH)_{max}]$ 、飽和磁化($4\pi I_s$)、磁氣的配向度(I_r/I_s)、角型性(H_k/H_{cJ})および焼結密度を測定した。結果を表4に示す。次いでサンプルを直径5mm×高さ6.5mmに加工した。実施例1と同様の方法でVSMによりc軸方向の磁化の温度依存性を測定することによりキュリー温度 T_c を求めた。結果を図7に示す。図から明らかなように、 T_c は444℃で1段であった。

次に、各焼結体サンプルNo. 1～3のa軸方向とc軸方向の比抵抗を測定した。結果を表5に示す。また、得られたサンプルNo. 3をa軸方向およびc軸方向から観察した組織のSEM写真を図3、4にそれぞれ示す。図1、2および図3、4から明らかなように本発明のフェライトはグレインサイズが図3、4の従来品に比べ一回り大きくなっている。

表 1

サンプル	仮焼材 (g)	炭酸ランタン (g)	酸化コバルト (g)	グルコン酸Ca (g)	SiO ₂ (g)	CaCO ₃ (g)
1	87.26	6.12	1.63	1.13	0.44	1.38
2	87.26	7.23	1.63	1.13	0.44	1.38
3*	110	—	—	1.13	0.44	1.38

*) 比較例

表 2

サンプル	Fe ₂ O ₃ (モル%)	MnO (モル%)	SrO (モル%)	BaO (モル%)	SiO ₂ (モル%)	CaO (モル%)	La ₂ O ₃ (モル%)	CoO (モル%)	(Fe+Co)/(Sr+La) (モル比)	La/Co (モル比)
1	80.90	0.64	10.72	0.10	1.25	2.32	1.37	2.55	12.2	1.1
2	80.91	0.64	10.59	0.10	1.24	2.31	1.55	2.53	12.0	1.2
3*	80.71	0.64	10.95	0.10	1.26	2.23	1.36	2.64	12.0	1.0

*) 比較例

表 3 (表中、各元素の下の数字は全て原子%を表す)

サンプル	Fe	Mn	Sr	Ba	Si	Ca	Zn	La	Co	Al	Cr	Cu
1	88.7	0.4	5.9	0.0	0.7	1.3	0.0	1.5	1.4	0.0	0.1	0.0
2	88.6	0.3	5.8	0.0	0.7	1.3	0.0	1.7	1.4	0.0	0.1	0.0
3*	88.7	0.3	6.0	0.1	0.7	1.2	0.0	1.5	1.5	0.0	0.0	0.0

*) 比較例

表 4

サンプル	4π Is (kG)	Br (kG)	HcJ (kOe)	Ir/Is (%)	Hk/HcJ (%)	(BH)max (MGoe)	焼結密度 (g/cm ³)
1	4.47	4.34	4.60	97.2	91.7	4.6	5.02
2	4.49	4.37	4.75	97.3	93.4	4.7	5.02
3*	4.52	4.33	4.61	95.8	89.5	4.5	5.06

*) 比較例

表 5

サンプル	条件	ρ -a (Ω m)	ρ -c (Ω m)
1	後添加 (化学量論組成)	4.79×10^1	1.47×10^2
2	後添加 (La-rich組成)	1.00×10^1	6.13×10^1
3*	前添加 (化学量論組成)	2.00×10^3	6.44×10^3

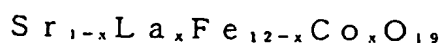
*) 比較例

表 4 から明らかなように、本発明範囲の焼結体コアは極めて優れた特性を示している。

表 5 から明らかなように、後添加工程による本発明のサンプル 1, 2 は、比較例の前添加工程によるサンプルと比較して、 $1/10 \sim 1/100$ と小さい比抵抗の値を示した。このことから、前添加工程で得られるサンプルと、後工程で得られるサンプルとでは、焼結体の微細構造が異なるものと考えられる。また、本発明のサンプルでも、No. 2 の La リッチ組成のサンプルの方が $1/4 \sim 1/2$ 小さい比抵抗となっていた。全てのサンプルにおいて、a 軸方向の値が c 軸方向の比抵抗より小さくなっていた。

実施例 2 (Fe, La, Co の後添加量による比較)

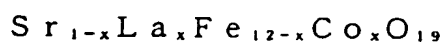
実施例 1 の組成物 [$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{SiO}_2 : 0.2 \text{ 重量}\% + \text{CaCO}_3 : 0.15 \text{ 重量}\%$] を実施例 1 と同様にして仮焼し、仮焼体を得た。得られた顆粒状の仮焼体に対し、添加後の組成が、



において、 $x = y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ となるように、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 CoO_x ($\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$)、配合時に使用したのと同じ酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) および SiO_2 (0.4 重量%)、 CaCO_3 (1.25 重量%)、グルコン酸カルシウム (0.6 重量%) を添加して小型振動ミルで粗粉碎を行った。その後、実施例 1 と同様にして水微粉碎

を40時間行い、焼成した。また、グルコン酸カルシウムを添加しないで水だけを用いたもの、分散媒として溶媒にキシレンを用い、分散剤としてオレイン酸を用いたサンプルを用意した。

得られた各焼結体サンプルのLa, Co添加量別の成形体配向度を図8に、HcJ-Br特性を図9に示す。ここで、Fe, La, Coの後添加量は、添加後の組成を



とした場合のxの値で示す。水系分散剤にグルコン酸カルシウムを用いた場合、仮焼後の添加量（後添加量）が増大するに従って明らかな配向度の向上が見られ、0.4置換では非水系溶媒としてキシレンを用い、界面活性剤としてオレイン酸を用いた場合に迫る値となっている。これに対し、水にグルコン酸を添加しないものでは配向度の向上は見られない。なお、焼結体の特性は、多くの場合で $\text{Hk} / \text{HcJ} > 90\%$ となり、 $x = 0.2$ のものが最高であった。一方、添加量が多くなると（ $x > 0.3$ ）成形性が劣化した。

図10に、このときのTcのxに対する依存性を、有機溶剤系前添加（実施例5の方法）によって作製した焼結体と比較して示す。2つのキュリー温度のうち、低い方のTc（Tc1）は、xの増加と共に減少したが、高い方のTc（Tc2）は、あまり大きな変化を示さなかった。このことから、Tc1は、LaとCoの置換量の多い（少なくともLaの置換量の多い）Srフェライト部分のTcであることが予想される。

また、図11は、焼結体のHcJのxに対する依存性を、有機溶剤系前添加（実施例5の方法）、水系前添加（比較例1の方法）によって作製した焼結体との比較して示した図である。これにより、前添加の場合は $x = 0.3$ のときHcJの極大値が得られるのに対し、後添加の場合は $x = 0.2$ で

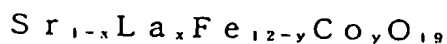
極大値をとることがわかる。これにより、後添加の場合は、高価なCoなどの添加量を前添加の場合の2/3程度に少量化しても、高い磁気特性が得られることがわかる。

また、図12には、焼結体の角型性 (H_k / H_{cJ}) のxに対する依存性を、有機溶剤系前添加（実施例5の方法）、水系前添加の方法（比較例1の方法）によって作製した焼結体と比較して示す。これにより、後添加の場合は、置換量xの多い組成においても、高い角型性 (H_k / H_{cJ}) が得られることがわかる。さらに、図13に、トルクメータにより測定した異方性定数 (K_1) を用いて計算した異方性磁場 (H_A) を、有機溶剤系前添加の場合と比較して示す。図から明らかなように、 H_A は、有機溶剤系前添加の場合とほぼ同じ値であった。

実施例3 (Feのみ前添加、La, Coを後添加：仮焼温度による比較)

$Sr : Fe = 0.8 : 11.8 = 1 : 14.75$ となるように原料を秤量し、これをそれぞれ1150℃、1200℃、1250℃、1300℃で仮焼した他は実施例1と同様にして仮焼体を得た。得られた仮焼体サンプルをX線回折で分析したところ、M相とヘマタイト相 ($\alpha-Fe_2O_3$) の存在が確認された。ここで、化学量論組成 ($Sr : Fe = 1 : 12$) よりも多い分のFeが全て $\alpha-Fe_2O_3$ 相となり、残りがSrM相になっていると仮定して仮焼粉中のSrM相の σ_s を計算すると、同じ仮焼温度のSrM仮焼材の σ_s とほぼ等しくなっていた。

得られた顆粒状の仮焼体に対し、



において、 $x = y = 0.2$ となるように、 $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ 、 CoO 、 $(CoO + Co_3O_4) + SiO_2$ (0.4重量%)、 $CaCO_3$ (1.25重量%)、グルコン酸カルシウム (0.6重量%) を添加して小型振

動ミルで粗粉碎を行った。得られた粗粉碎材 210g に対して、水 400cc を加えて実施例 1 と同様にして（ただし、 Fe_2O_3 は添加しない）、湿式微粉碎を 40 時間行い、湿式磁場成形後焼成した。

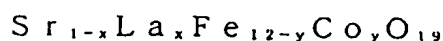
得られた成形体の配向度を X 線回折により調べその結果を図 14 に示す。図 14 から明らかなように、1250℃ 仮焼体を用いたサンプルで成形体配向度が高く、全てを後添加したサンプル並になっている。また、図 15 に仮焼温度 1250℃ とした場合の焼結密度と磁氣的配向度 (I_r/I_s) の関係を示す。成形体配向度が同じにも関わらず、La, Co だけ後添加したサンプルの方が焼成後の密度と配向度が共に高くなっている。また、図 16 に仮焼温度 1250℃ とした場合の H_{cJ} -Br および H_k/H_{cJ} を示す。La, Co だけ後添加したサンプルでは、 H_{cJ} が低くなるが、密度と配向度が高いため Br は高くなり、実施例 2 のサンプルと特性レベルはほぼ同じであった。

この製法によると、仮焼後に微細な Fe_2O_3 を大量に添加しなくても、優れた磁気特性が得られる。さらに、成形性も比較的良好となるため、製造が容易になるメリットがある。また、これらの各サンプルについてキュリー温度を測定したところ、2 つ以上の異なるキュリー温度を有することが確認された。

実施例 4 (Fe, La 前添加、Co のみ後添加による比較)

$\text{Sr}:\text{La}:\text{Fe}=0.8:0.2:11.8$ となるように原料を秤量し、これをそれぞれ 1200℃、1250℃ で仮焼した他は実施例 1 と同様にして仮焼体を得た。得られた仮焼体サンプルを X 線回折で分析したところ、M 相とヘマタイト相 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相) の存在が確認されたが、オルソフェライト (FeLaO_3) は確認できなかった。

得られた顆粒状の仮焼体に対し、



において、 $x=y=0.2$ となるように、 CoO_x ($\text{CoO}+\text{Co}_3\text{O}_4$) + SiO_2 (0.4重量%)、 CaCO_3 (1.25重量%)、グルコン酸カルシウム (0.6重量%) を添加して小型振動ミルで粗粉碎を行った。その後、水微粉碎を40時間行い、成形後実施例1と同様にして焼成した。

表6にHcJ-Br およびHk /HcJを示す。

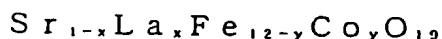
表 6

HcJ (kOe)	4 π Is (kG)	Br (kG)	Ir/Is (%)	Hk/HcJ (%)	(BH) max (MG0e)	焼結密度 (g/cm ³)
4.62	4.58	4.40	9.59	88.5	4.69	5.05

特性的には実施例2, 3とほぼ同一であった。

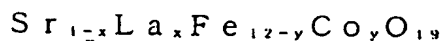
実施例5 (溶剤系分散媒での後添加工程による比較)

実施例1の組成物 [$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{SiO}_2$: 0.2重量% + CaCO_3 : 0.15重量%] を用いて、添加後の組成が、



において、 $x=y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ となるようにして、分散剤をグルコン酸カルシウムに代えてオレイン酸、分散媒を水に代えてキシレンとした以外は実施例1と同様の方法により焼結体を作製した。

一方、組成が、



において、 $x=y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ となるようにして、分散剤をグルコン酸カルシウムに代えてオレイン酸、分散媒を水に代えてキシレンとした以外は比較例1と同様の方法により焼結体を作製した。

得られた1220℃での焼結体サンプルの角型比Hk /HcJを図17に、

添加量別磁氣的配向度 (I_r / I_s) 特性を図 18 に示す。配向度はほぼ同レベルであるが、 H_k / H_{cJ} は後添加の方が改善されていた。

実施例 6 (La, Co 分割添加の検討)

原料としては、次のものを用いた。

Fe_2O_3 粉末 (一次粒子径 $0.3 \mu m$)、 1000.0 g

$SrCO_3$ 粉末 (一次粒子径 $2 \mu m$)、 161.2 g

上記出発原料を湿式アトライターで粉碎後、乾燥・整粒し、これを空気中において $1250^\circ C$ で 3 時間焼成し、顆粒状の仮焼体を得た。

得られた仮焼体に対し、乾式振動ミル粉碎時に $SiO_2 = 0.6$ 重量%、 $CaCO_3 = 1.4$ 重量% と共に、炭酸ランタン [$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$]、酸化コバルト (CoO)、グルコン酸カルシウム (0.9 重量%) 添加した。その際、La 添加量を変えることにより、 La/Co 比を変化させた。また、ボールミル粉碎時に酸化鉄 (Fe_2O_3) を添加した。また、前記仮焼体 (表中母材という) は炭酸ランタン [$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$]、酸化コバルト (CoO) の前添加量 $x = 0$ および 0.1 としたものを用意した。表 7 に各サンプルの組成比と、微粉碎材の分析値を示す。

表 7

サンプル No.	ランタン／コバルト添加量		分 析 値				
	母材(x)	後添加(x)	La/Co	La ₂ O ₃ (モル%)	CoO (モル%)	(Fe+Co)/(Sr+La) (モル比)	La/Co (モル比)
11	0	0.2	1.1	1.37	2.55	12.21	1.07
12	0	0.2	1.3	1.55	2.53	12.02	1.22
13	0	0.2	1.5	1.76	2.48	11.80	1.42
14	0.1	0.1	1.1	1.42	2.62	11.88	1.08
15	0.1	0.1	1.3	1.38	2.43	12.20	1.14
16	0.1	0.1	1.5	1.47	2.38	12.25	1.23

得られた各サンプルを1200℃、1220℃、1240℃でそれぞれ焼成し、磁気特性を測定した。結果を図19示す。いずれのサンプルにおいても、Laリッチ組成(La/Co=1.14~1.23)の場合に比較的高いHcIおよびHkが得られた。La/Coの最適点で比較すると、x=0.1の母材に対し、x=0.1後添加するとHkが劣化する傾向を示し、x=0の母材に対してx=0.2後添加の場合に高い焼結磁気特性が得られた。LaとCoの粉碎時添加(後添加)は、配合時添加(前添加)の場合よりも高いHkが得られることがわかっているが、本実施例においては両者の中間的な挙動を示し、特に特徴的な結果は得られなかった。

なお、上記の実施例においては、Srを含有するフェライトについて述べたがCaまたはBaを含有するフェライトについても同等の結果が得られることが確認された。

さらに上記各実施例において、本発明サンプルを、測定用の円柱形状からC型のモータの界磁用磁石の形状に変えた他は同様にしてモータ用C型

形状焼結磁石を得た。得られたコア材を従来の材質の焼結磁石に代えてモータ中に組み込み、定格条件で動作させたところ良好な特性を示した。また、そのトルクを測定したところ、従来のコア材を用いたモータより上昇していた。また、ボンディッド磁石でも同様の結果を得た。

実施例 7 (後添加のHcJ温度特性)

実施例 1、および比較例 1 で作製した焼結体サンプルの保磁力 (HcJ) 温度特性を測定した。-100℃～+100℃のHcJ測定値は、相関係数 99.9%以上で、最小自乗法直線近似ができた。これに基づき、HcJの温度特性を計算すると、下記表 8 に示すような結果が得られた。これにより、後添加による製造法により、作製した 2 つのTcを持つLaCo含有フェライトも、前添加の場合と同等以上の優れたHcJの温度特性を有することがわかる。

表 8

サンプル	HcJ (kOe) : 25℃	$\Delta HcJ / \Delta T$ (Oe/℃)	$\Delta HcJ / HcJ / \Delta T$ (%/℃)
1	4.47	6.9	0.153
2	4.54	7.4	0.163
3*	4.62	8.0	0.172

*) 比較例

実施例 8 (Pr系後添加)

$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ に代えて、 $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 0.5H_2O$ とした以外は、実施例 2 と同様の方法で焼結磁石を作製して磁気特性等を評価した。図 20 に、キュリー点Tcの置換量xに対する依存性を、有機溶剤系前添加 (実施例 5 の方法) によって作製した焼結体と比較して示す。2つのキュリー温度Tcのうち、低い方のTc (Tc1) は、置換量xの増加と共に

に減少したが、高い方の T_c (T_{c2}) は、あまり大きな変化を示さなかった。このことから、 T_{c1} は、PrとCoの置換量の多い（少なくともPr置換量の多い）Srフェライト部分の T_c であることが予想される。

また、図21には、焼結体のHcJのxに対する依存性を有機溶剤系前添加（実施例5の方法）によって作製した焼結体と比較して示す。これにより、後添加の場合は、 $x = 0.1$ で極大値をとり、有機溶媒系前添加の場合よりも高いHcJが得られた。

発明の効果

以上のように本発明によれば、M型フェライトの飽和磁化と磁気異方性とを同時に高めることにより、従来のM型フェライト磁石では達成不可能であった高い残留磁束密度と高い保磁力とを有し、保磁力の温度特性が極めて優れ、特に低温域においても保磁力の低下が少ない優れた磁気特性を有し、しかも減磁曲線の角形性にも優れたフェライト磁石およびその製造方法を提供することができる。

また、高価なCoの含有量を少なくしても高特性を得ることの可能なフェライト磁石およびその製造方法を提供することができる。

また、水系の製造工程でも配向度が溶剤系に匹敵する値の得られるフェライト磁石およびその製造方法を提供することができる。

さらには、良好な特性を有するモータおよび磁気記録媒体を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. A (AはSr, BaまたはCa), CoおよびR (Rは希土類元素 (Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す) を含有する六方晶フェライトの主相を有する磁石粉末であって、

少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は400℃～480℃の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が5℃以上である磁石粉末。

2. 前記Rが少なくともLaを含むものである請求の範囲1の磁石粉末。

3. 前記六方晶フェライトは、マグネトプランバイト型フェライトである請求の範囲1または2の磁石粉末。

4. 前記六方晶フェライトは、

Sr, Ba, CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、SrまたはBaを必ず含むものをA' とし、

希土類元素 (Yを含む) およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A', R, FeおよびMから構成され、

それぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A' : 1～13原子%、

R : 0.05～10原子%、

Fe : 80～95原子%、

M : 0.1～5原子%

である請求の範囲1～3のいずれかの磁石粉末。

5. 前記M中のCoの比率が10原子%以上である請求の範囲1～4のいずれかの磁石粉末。

6. $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ における保磁力の温度係数(絶対値)が $0.1\% / ^{\circ}\text{C}$ 以下である請求の範囲1～5のいずれかの磁石粉末。

7. 請求の範囲1～6のいずれかの磁石粉末を含むボンディッド磁石。

8. 請求の範囲7のボンディット磁石を有するモータ。

9. 請求の範囲1～6のいずれかの磁石粉末を含む磁気記録媒体。

10. A(AはSr, BaまたはCa), CoおよびR[Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す]を含有する六方晶フェライトの主相を有する焼結磁石であって、

少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は $400^{\circ}\text{C} \sim 480^{\circ}\text{C}$ の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が 5°C 以上である焼結磁石。

11. 前記Rが少なくともLaを含むものである請求の範囲10の焼結磁石。

12. 前記六方晶フェライトは、マグネトプランバイト型フェライトである請求の範囲10または11の焼結磁石。

13. 前記六方晶フェライトは、

Sr, Ba, CaおよびPbから選択される少なくとも1種の元素であって、SrまたはBaを必ず含むものをA'とし、

希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素をRとし、

CoであるかCoおよびZnをMとしたとき、

A', R, FeおよびMから構成され、

それぞれの金属元素の総計の構成比率が、全金属元素量に対し、

A' : 1 ~ 13 原子%,

R : 0.05 ~ 10 原子%,

Fe : 80 ~ 95 原子%,

M : 0.1 ~ 5 原子%

である請求の範囲10~12のいずれかの焼結磁石。

14. 前記M中のCoの比率が10原子%以上である請求の範囲10~13のいずれかの焼結磁石。

15. 角形性 H_k / H_{cJ} が90%以上である請求の範囲10~14のいずれかの焼結磁石。

16. 配向度 I_r / I_s が96%以上である請求の範囲10~15のいずれかの焼結磁石。

17. c面からのX線回折強度の合計($\Sigma I(00L)$)と全ての面からのX線回折強度の合計($\Sigma I(hkL)$)との比が0.85以上である請求の範囲10~15のいずれかの焼結磁石。

18. -50~50℃における保磁力の温度係数(絶対値)が0.25%/℃以下である請求の範囲10~17のいずれかの焼結磁石。

19. 請求の範囲10~18のいずれかの焼結磁石を有するモータ。

20. A(AはSr, BaまたはCa), Co, R(Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す)およびFeを含有する六方晶フェライトの主相を有し、

少なくとも2つの異なるキュリー温度を有し、この2つの異なるキュリー温度は400℃~480℃の範囲に存在し、かつこれらの差の絶対値が5℃以上である薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

21. A(AはSr, BaまたはCa), Co, R(Rは希土類元素(Yを含む)およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す)お

よびFeを含有する六方晶フェライトの主相を有する焼結磁石を製造するに当たり、

前記構成元素の一部、または全部を、

少なくともSr, BaまたはCaを含有する六方晶フェライトを主相とする粒子に添加し、

その後、成形し、本焼成を行う六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

22. 前記構成元素の一部は、CoおよびR〔Rは希土類元素（Yを含む）およびBiから選択される少なくとも1種の元素を表す〕から選択される1種または2種以上の元素である請求の範囲21の六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

23. 前記構成元素の一部、または全部を添加するに際し、

さらに、SiおよびCaを添加する請求の範囲21または22の六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

24. 前記構成元素の一部、または全部を添加するに際し、

さらに、分散剤を添加する請求の範囲21～23のいずれかの六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

25. 前記構成元素の一部または全部は、粉碎時に添加される請求の範囲21～24のいずれかの六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

26. 前記分散剤は、水酸基およびカルボキシル基を有する有機化合物またはその中和塩もしくはそのラクトンであるか、ヒドロキシメチルカルボニル基を有する有機化合物であるか、酸として解離し得るエノール形水酸基を有する有機化合物またはその中和塩であり、

前記有機化合物が、炭素数3～20であり、酸素原子と二重結合した炭素原子以外の炭素原子の50%以上に水酸基が結合しているものである請求の範囲24または25の六方晶フェライト焼結磁石の製造方法。

1/20

FIG. 1

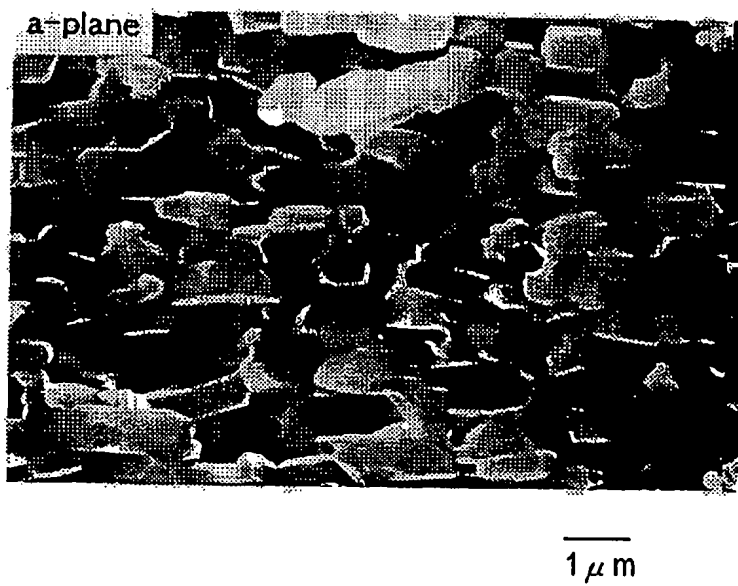
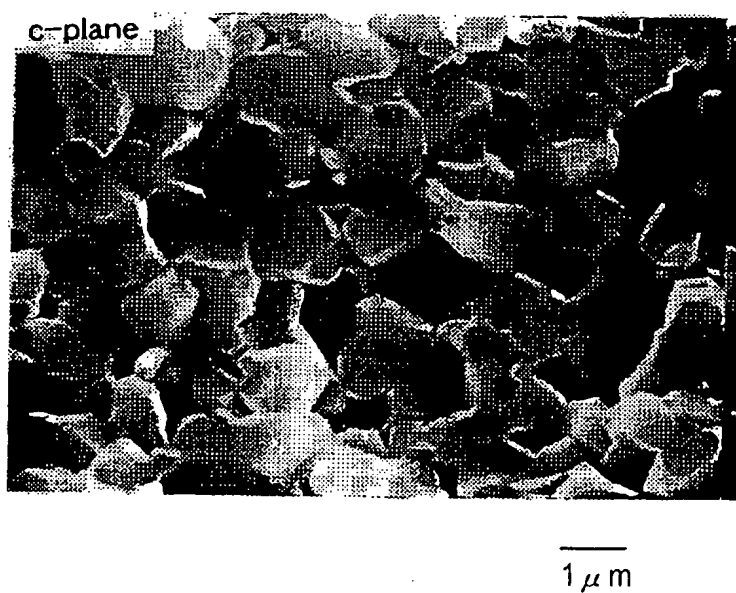


FIG. 2



2/20

FIG. 3

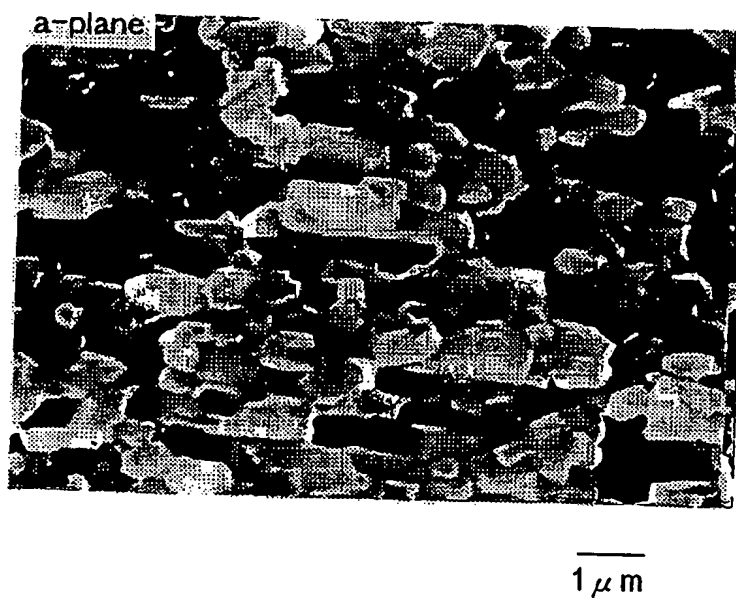
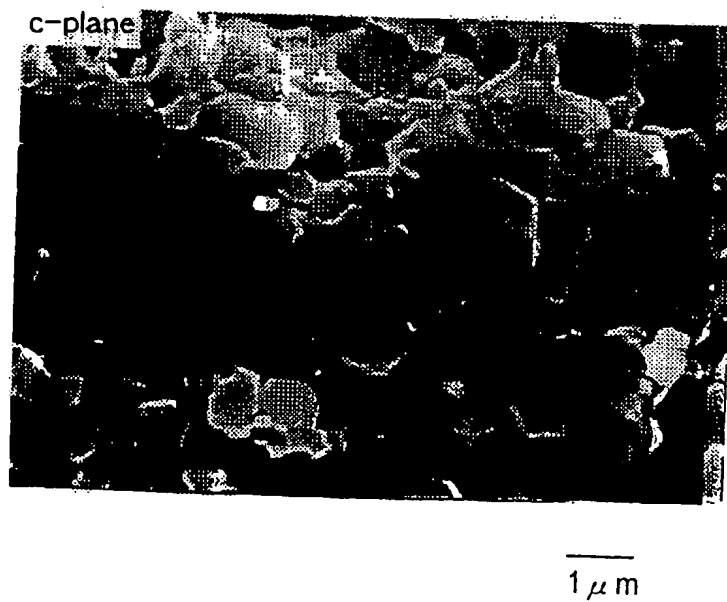
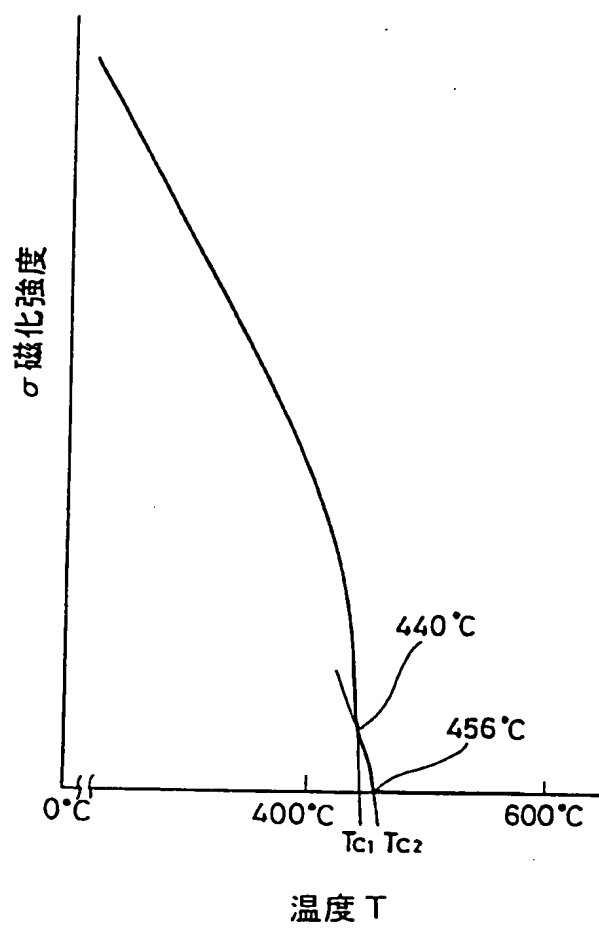


FIG. 4



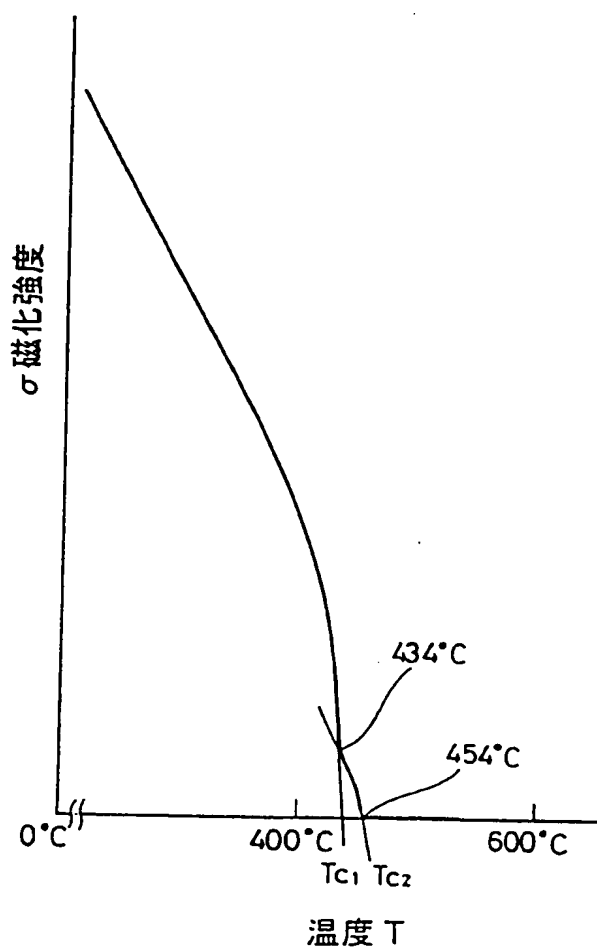
3/20

FIG. 5



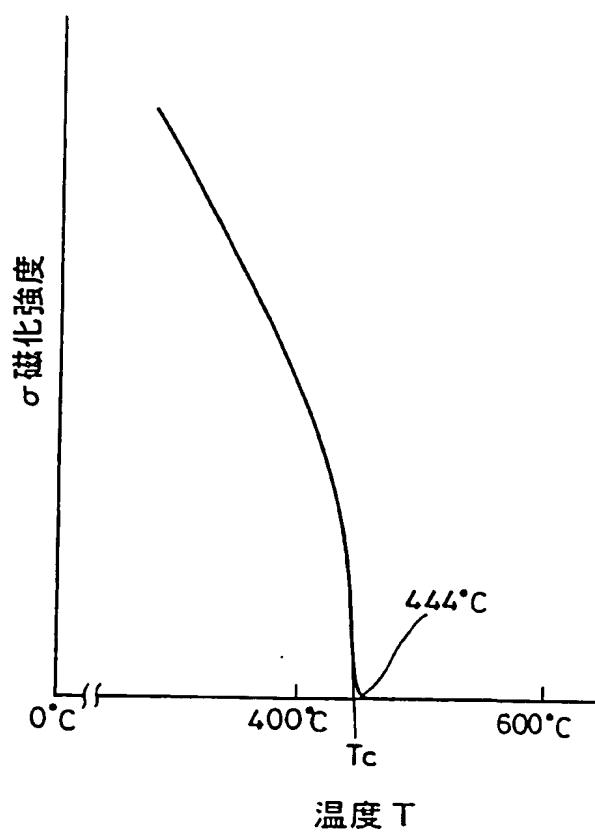
4/20

FIG. 6



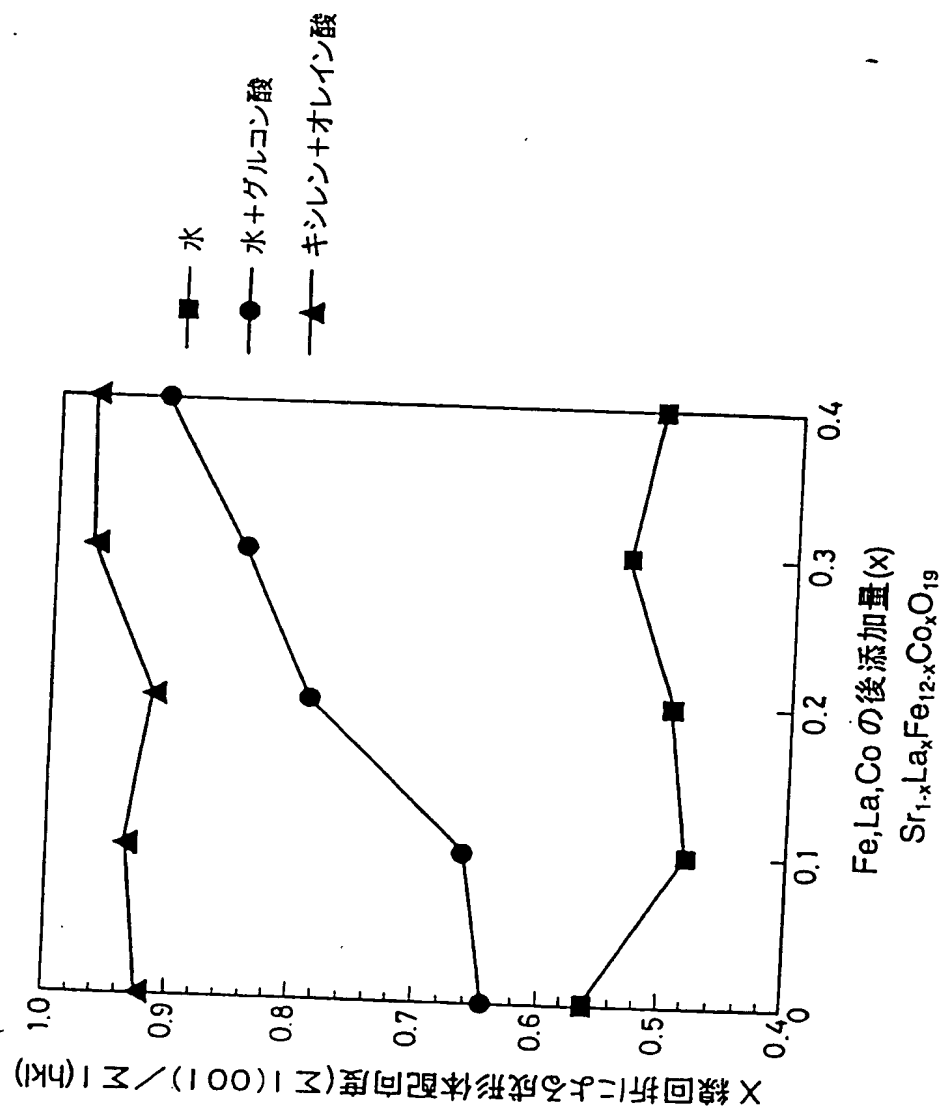
5/20

FIG. 7



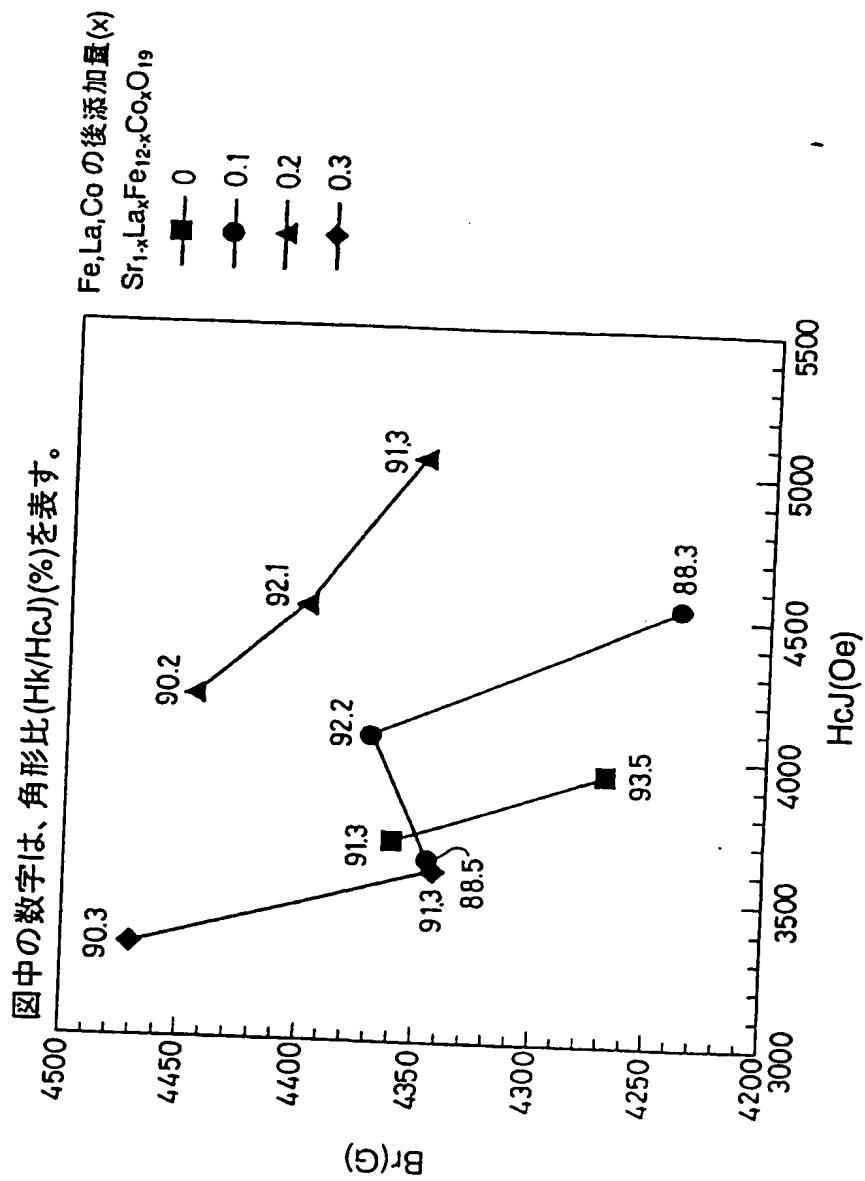
6/20

FIG. 8



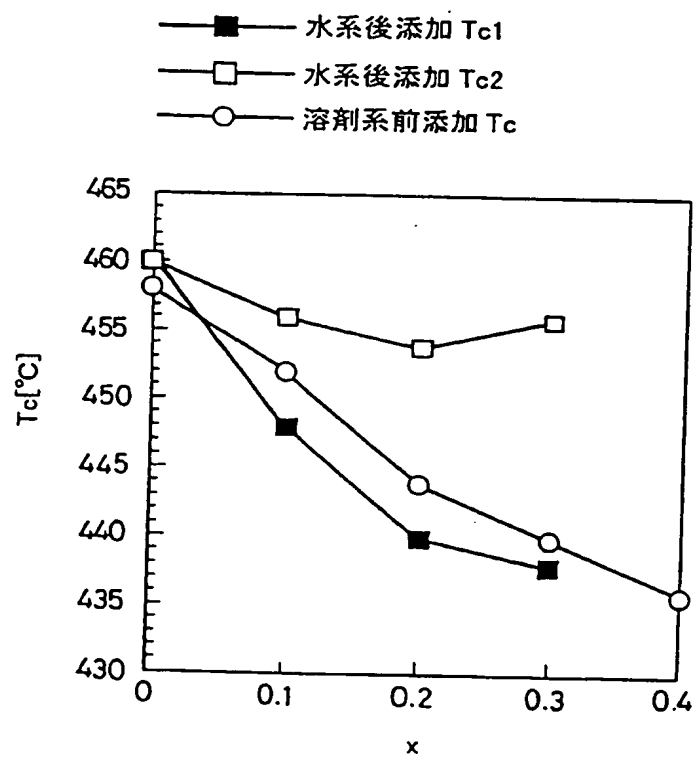
7/20

FIG. 9

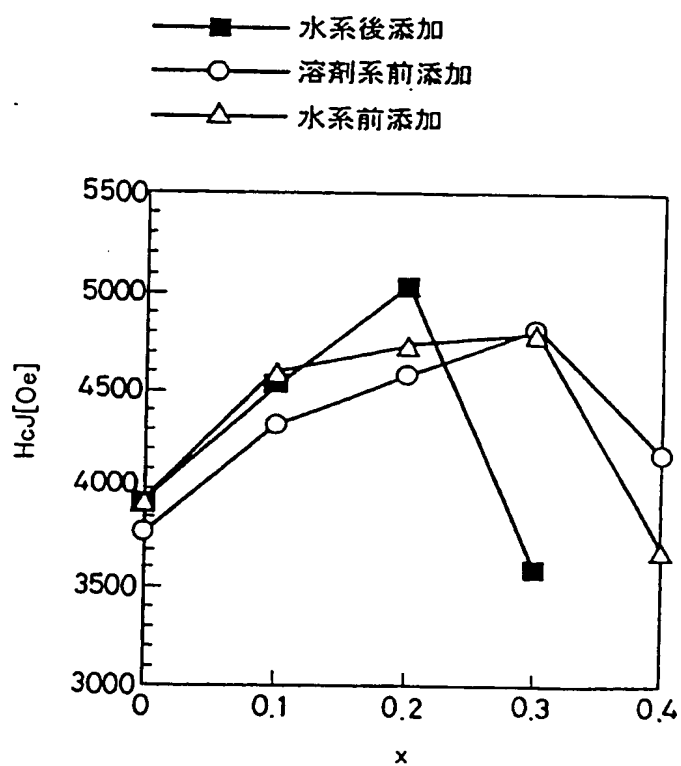


8/20

FIG. 10



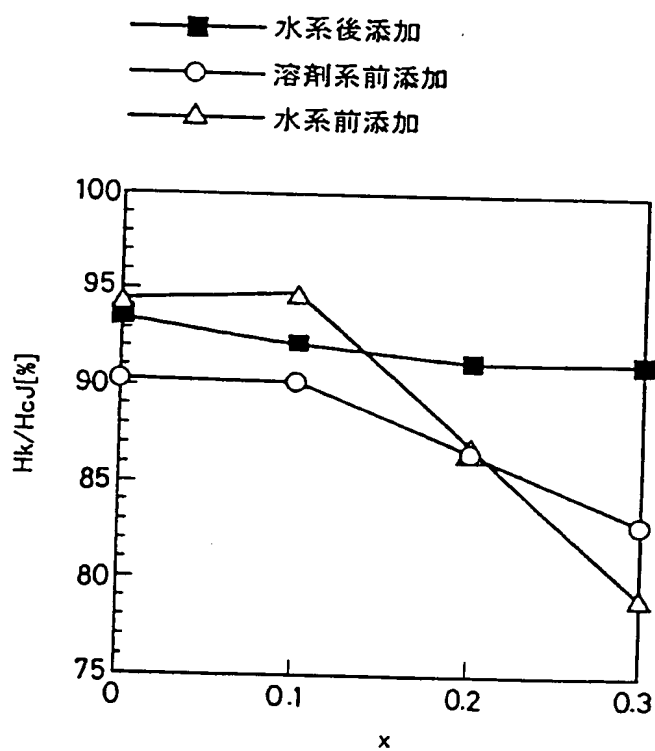
LaCo 置換材 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$
の置換量 x 別の Tc (Curie 温度)

9/20
FIG. 11

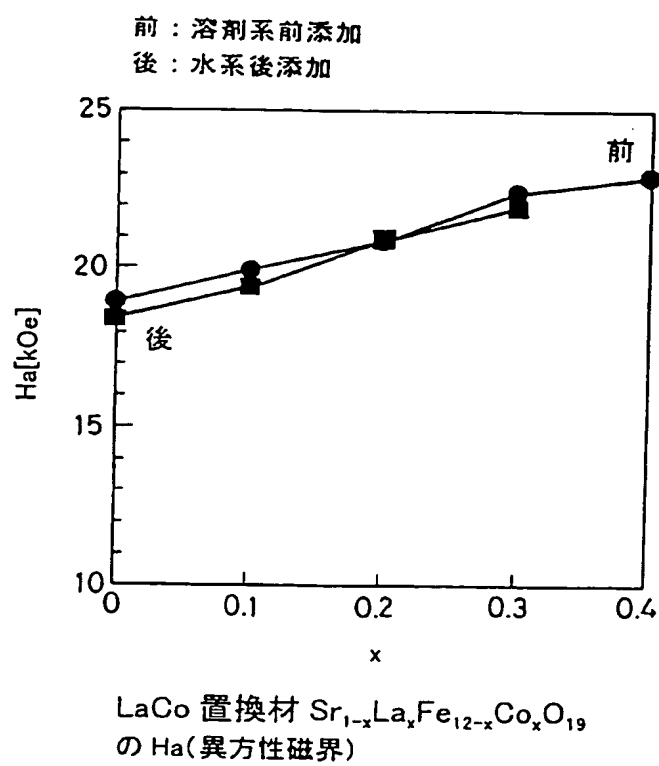
LaCo 置換材 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$
の置換量 x 別の $H_cJ(T_2=1200^\circ\text{C})$

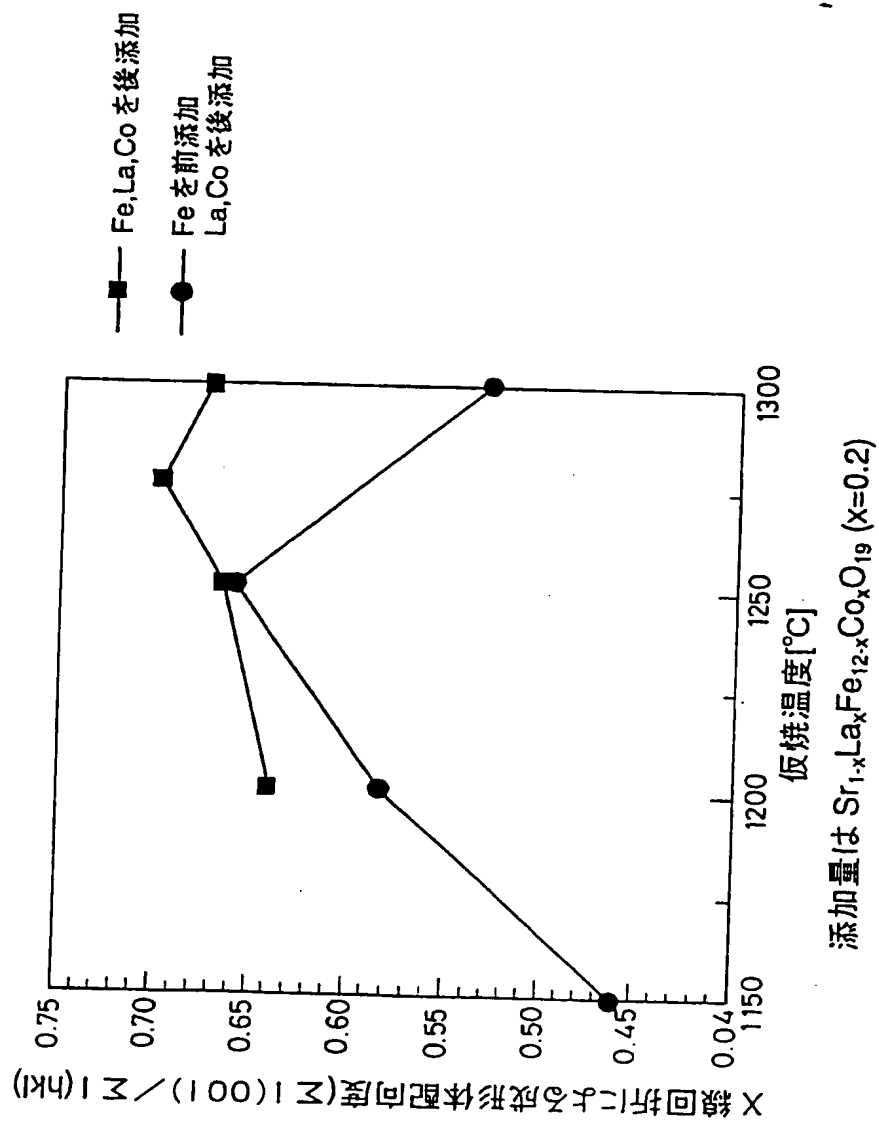
10/20

FIG. 12



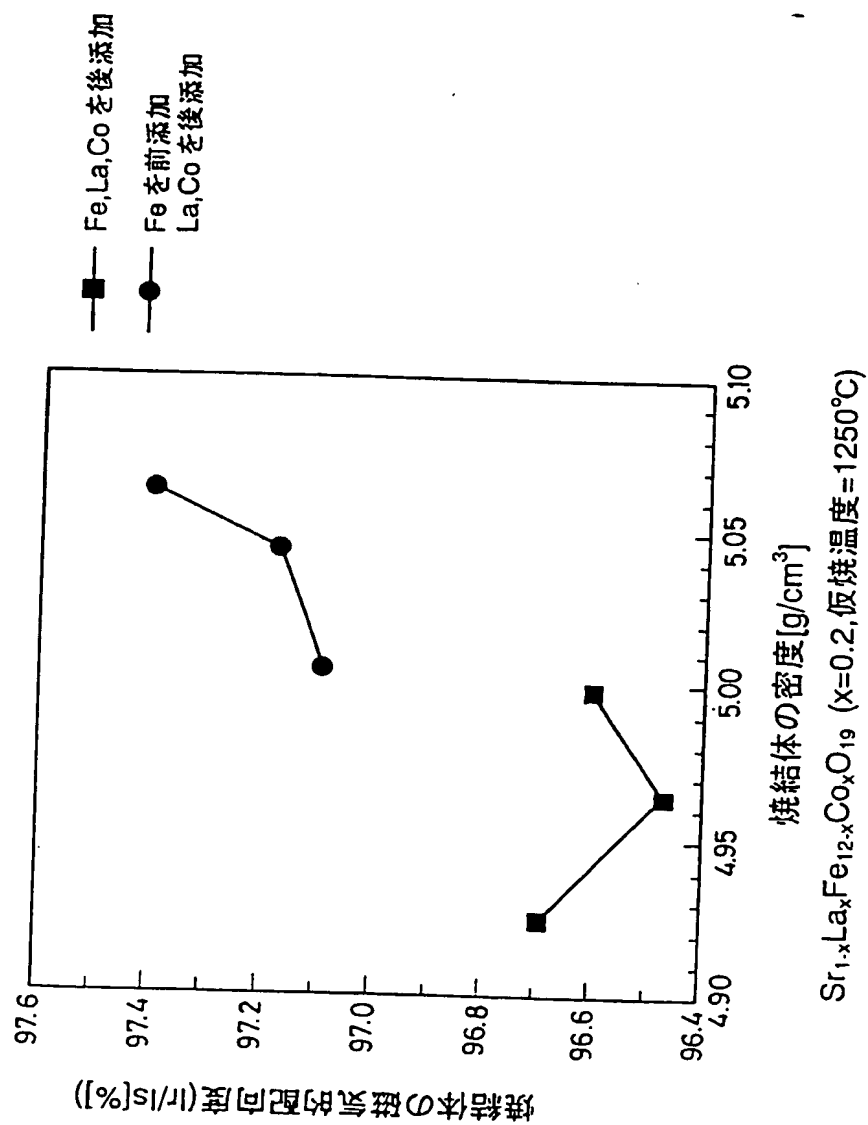
LaCo 置換材 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$
の置換量 x 別の Hk/HcJ ($T_2=1200^\circ\text{C}$)

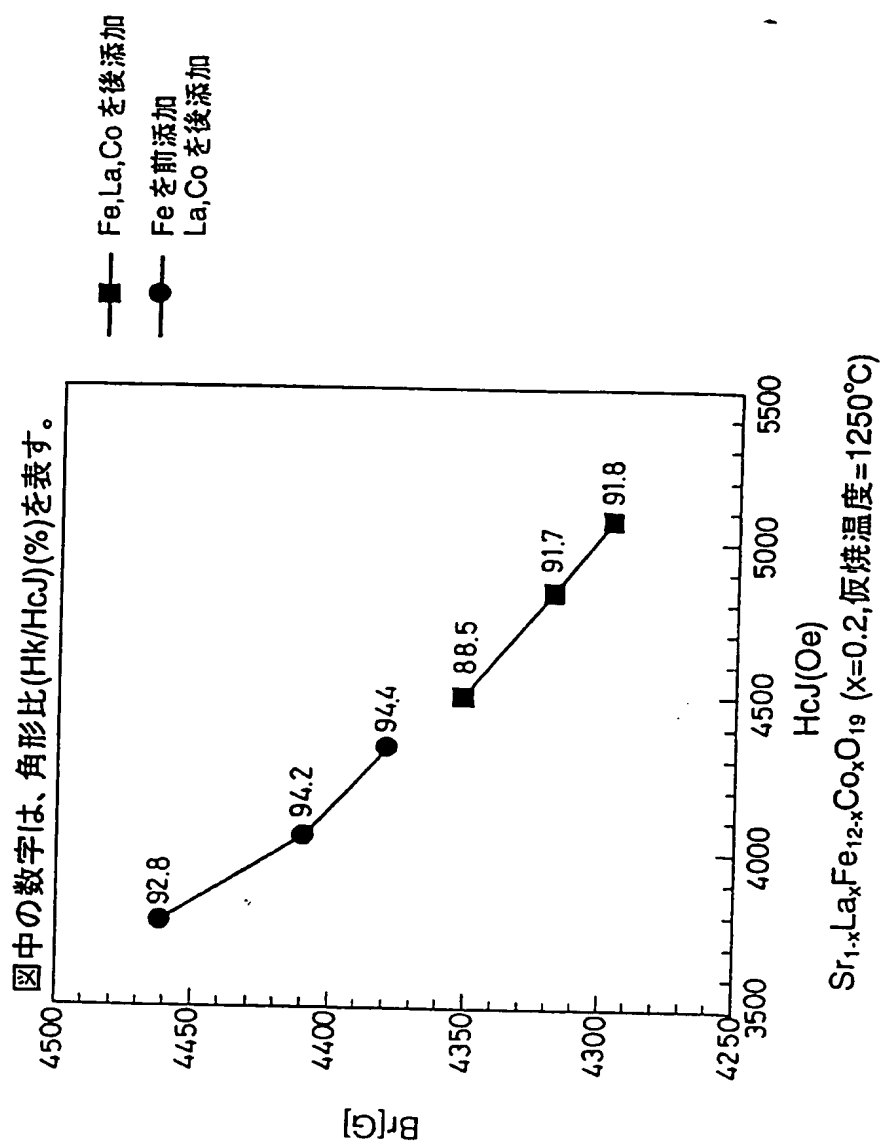
11/20
FIG. 13

12/20
FIG. 14

13/20

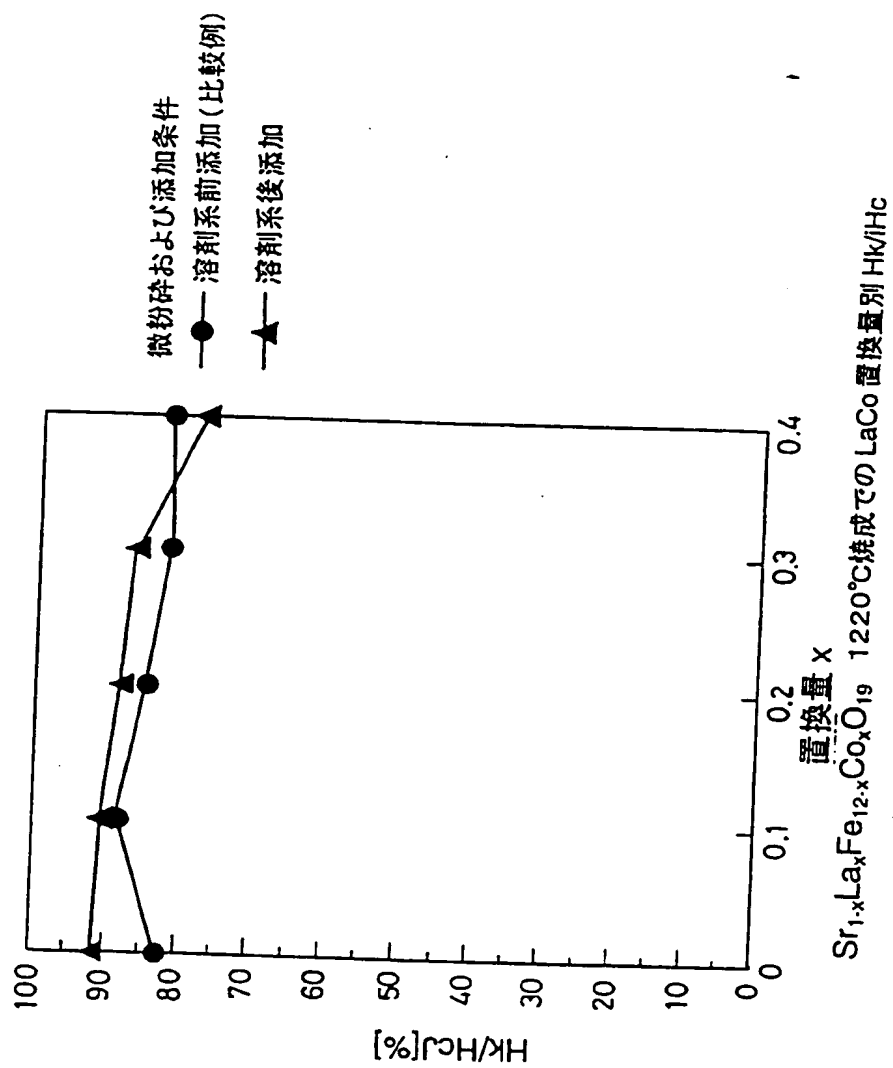
FIG. 15

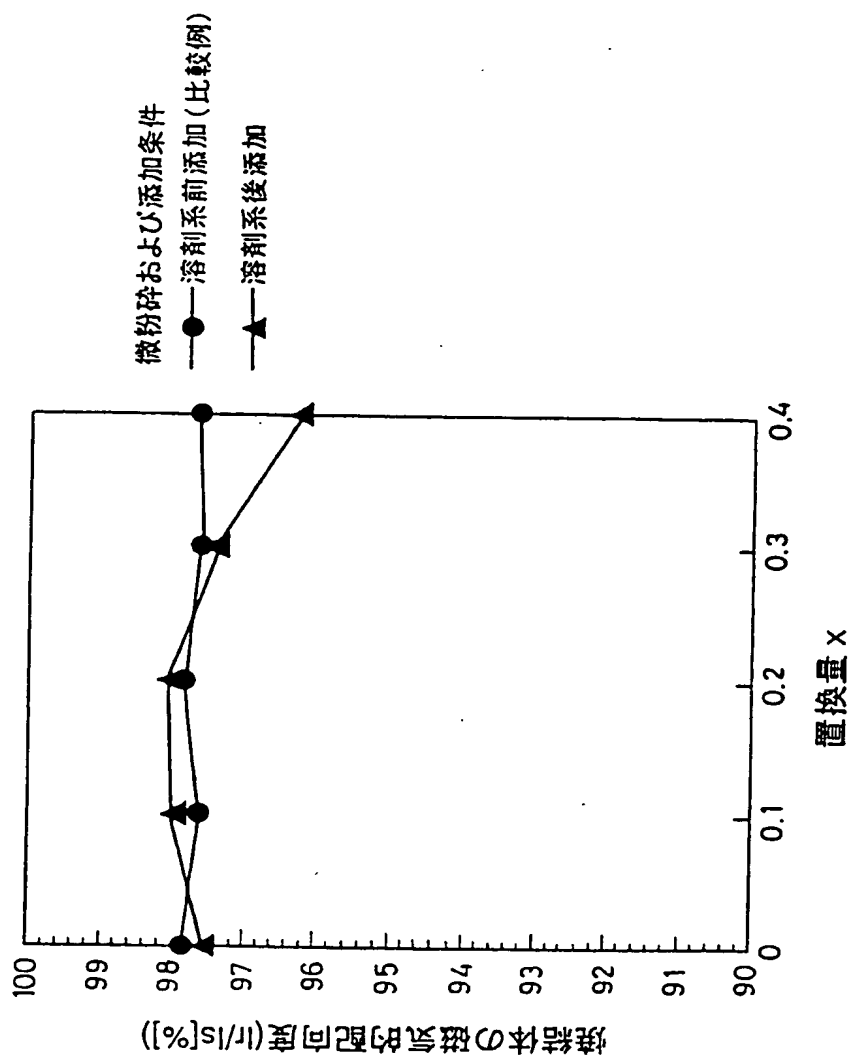


14/20
FIG. 16

15/20

FIG. 17

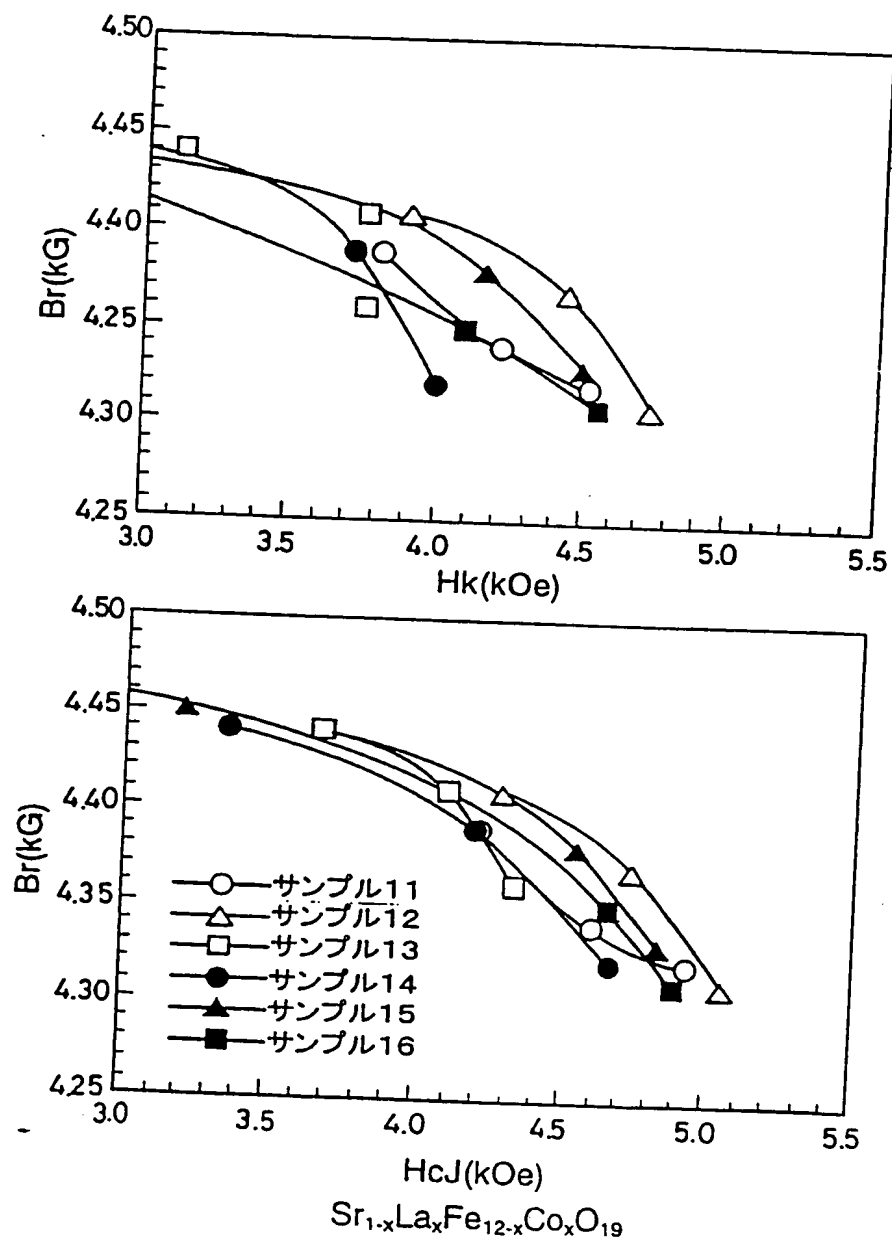


16/20
FIG. 18

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 1220°C焼成での LaCo 置換量別磁気的配向度

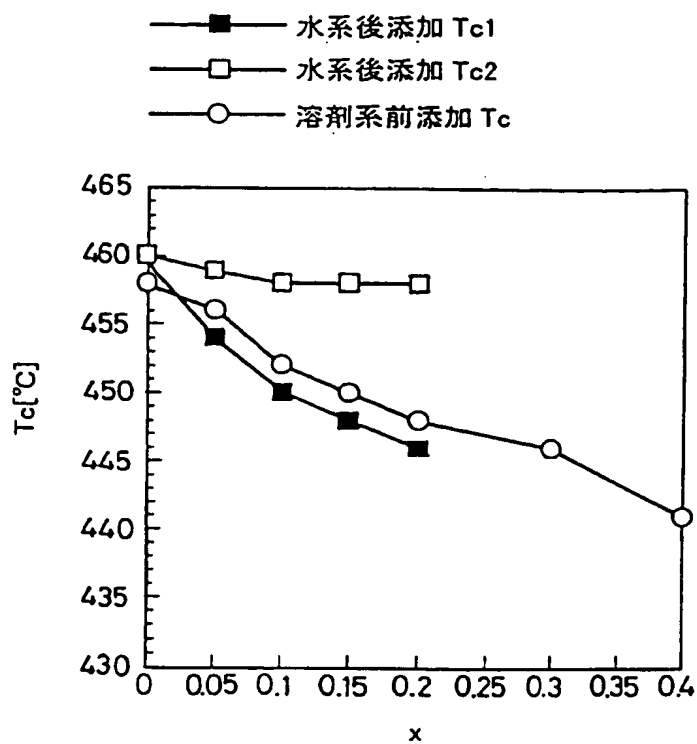
17/20

FIG. 19

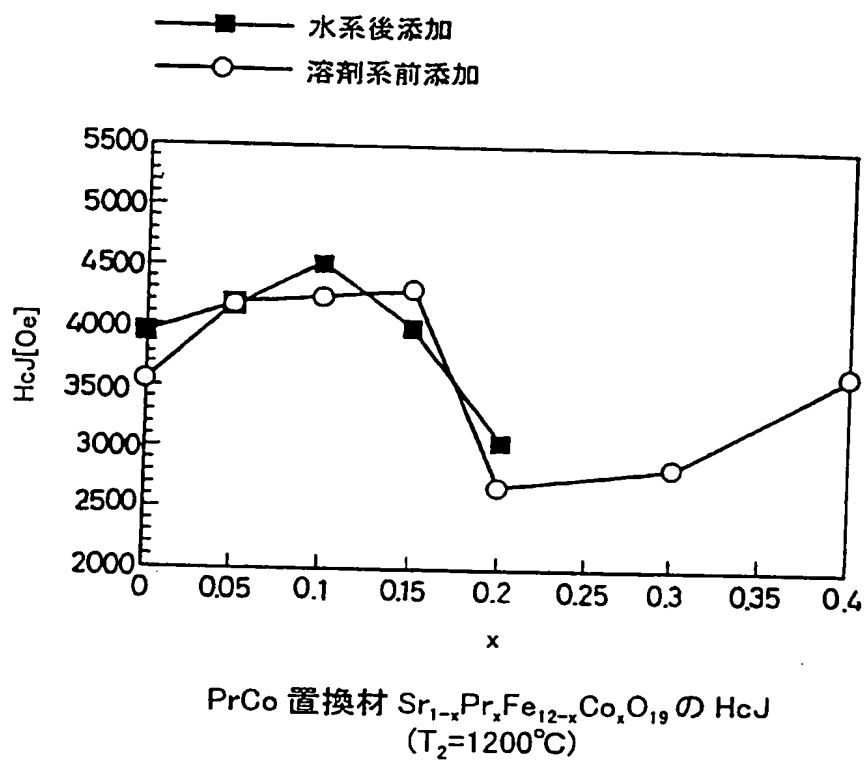


18/20

FIG. 20



PrCo 置換材 $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$
の置換量 x 別の Tc (Curie 温度)

19/20
FIG. 21

20/20
FIG. 22